

UNIVERSIDAD NACIONAL DE PIURA
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO ACADEMICO DE FÍSICA



**“MÉTODO TIGHT – BINDING PARA EL CÁLCULO DE BANDAS DE
ENERGÍA Y APLICACIONES A LAS BANDAS P EN UN CRISTAL FCC Y
A LA BANDA π DEL GRAFENO”**

Presentada por:

Br. RAFAEL DURAND DURAND.

Br. LAURA KARINA LEÓN CHUNGA.

**TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO DE
LICENCIADOS EN FÍSICA**

**Línea de Investigación
FÍSICA DEL ESTADO SÓLIDO**

Piura - Perú

2018



UNIVERSIDAD NACIONAL DE PIURA
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO ACADÉMICO DE FÍSICA



TESIS

**“MÉTODO TIGHT – BINDING PARA EL CÁLCULO DE BANDAS DE
ENERGÍA Y APLICACIONES A LAS BANDAS P EN UN CRISTAL FCC Y
A LA BANDA π DEL GRAFENO”**

Línea de Investigación
FÍSICA DEL ESTADO SÓLIDO

Dr. Francisco Arévalo Olivares.
Asesor

Lic. Wilfredo Morales Castro, Mg.
Co - Asesor

Br. Rafael Durand Durand.
Tesista

Br. Laura Karina León Chunga.
Tesista

Piura - Perú

2018



UNIVERSIDAD NACIONAL DE PIURA
OFICINA CENTRAL DE INVESTIGACIÓN



DECLARACIÓN JURADA

DECLARACIÓN JURADA DE ORIGINALIDAD DE LA TESIS

Nosotros, Rafael Durand Durand, identificado con DNI N° 44906091 y domiciliado en A.H. Jorge Chávez Mz. D, Lote 10, Distrito: Veintiséis de Octubre, Provincia: Piura, Departamento: Piura, celular: 968088089, Email: raduand@hotmail.com y Laura Karina León Chunga, identificada con DNI N° 44906091 y domiciliado en A.H. Jorge Chávez Mz. D, Lote 10, Distrito: Veintiséis de Octubre, Provincia: Piura, Departamento: Piura, celular: 996925261, Email: karil4_88@hotmail.com. Bachilleres del departamento académico de Física de la facultad de Ciencias.

Título:

“MÉTODO TIGHT – BINDING PARA EL CÁLCULO DE BANDAS DE ENERGÍA Y APLICACIONES A LAS BANDAS P EN UN CRISTAL FCC Y A LA BANDA π DEL GRAFENO”

DECLARAMOS BAJO JURAMENTO: que la tesis que presentamos es original e inédita, no siendo copia parcial ni total de una tesis desarrollada, y/o realizada en el Perú o en el extranjero, en caso contrario de resultar falsa la información que proporciono, me sujeto a los alcances de lo establecido en el Art. N°411, del código penal concordante con el Art. 32 de la Ley N° 27444, y Ley de Procedimiento Administrativo General y las Normas Legales de Protección a los Derechos de Autor.

Br. Rafael Durand Durand.
DNI. 44906091

Br. Laura Karina León Chunga.
DNI. 45674682

Piura, 21 de Setiembre del 2017

Artículo 411.- El que, en un procedimiento Administrativo, hace una falsa declaración en relación a hechos o circunstancias que corresponde probar, violando la presunción de veracidad establecida por ley, será reprimido con pena privativa de libertad no menor de uno ni mayor de cuatro años.

Art 4. Inciso 4.12 del Reglamento del Registro Nacional de Trabajos de Investigación para optar grados académicos y títulos profesionales – RENATI Resolución de Consejo Directivo N° 033 – 2016 – SUNEDU / CD.



**UNIVERSIDAD NACIONAL DE PIURA
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO ACADEMICO DE FÍSICA**



TESIS

**“MÉTODO TIGHT – BINDING PARA EL CÁLCULO DE BANDAS DE
ENERGÍA Y APLICACIONES A LAS BANDAS P EN UN CRISTAL FCC Y
A LA BANDA π DEL GRAFENO”**

Aprobada en contenido y estilo por:

Lic. Douglas Fidel Alvarado Paiva M.Sc.
Presidente

Lic. Rudy Guiseppe Espinoza Nima.
Secretario

Lic. Ángel Carrasco Porras, M.Sc.
Vocal

Piura - Perú

2018



UNIVERSIDAD NACIONAL DE PIURA
FACULTAD DE CIENCIAS



ACTA DE SUSTENTACION 064-2017-FC-UNP

FACULTAD DE CIENCIAS

Los Miembros del Jurado Calificador que suscriben, reunidos para evaluar la Tesis denominada **"MÉTODO TIGHT – BINDING PARA EL CÁLCULO DE BANDAS DE ENERGÍA Y APLICACIONES A LAS BANDAS P EN UN CRISTAL FCC Y A LA BANDA π DEL GRAFENO"** presentado por el señor Bachiller **RAFAEL DURAND DURAND**, con el asesoramiento del **Dr. Francisco Arévalo Olivares**; oídas las observaciones y respuestas a las preguntas formuladas, y de conformidad al Reglamento de Tesis para obtener el Título Profesional en la Facultad de Ciencias, lo declaran:

APROBADO (x)

DESAPROBADO ()

Con la mención de:

Muy Bueno

(x) En consecuencia, queda en condición de ser ratificado por el Consejo de Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Piura, y recibir el **TITULO PROFESIONAL DE LICENCIADO EN FÍSICA**.

(x) En consecuencia, queda en condición de ser ratificado por el Consejo Universitario de la Universidad Nacional de Piura, y recibir el **TITULO PROFESIONAL DE LICENCIADO EN FÍSICA**, después que el sustentante incorpore la sugerencia del Jurado Calificador.

Piura, 21 de setiembre de 2017.

UNP

[Firma]
Lic. DOUGLAS FIDEL ALVARADO PAIVA, M.Sc.
PRESIDENTE DE JURADO DE TESIS

[Firma]
Lic. RUDY GUISEPPE ESPINOZA NIMA
SECRETARIO DE JURADO DE TESIS

[Firma]
Lic. ANGEL CARRASCO PORRAS, M.Sc.
VOCAL DE JURADO DE TESIS





UNIVERSIDAD NACIONAL DE PIURA
FACULTAD DE CIENCIAS



ACTA DE SUSTENTACION 065-2017-FC-UNP

FACULTAD DE CIENCIAS

Los Miembros del Jurado Calificador que suscriben, reunidos para evaluar la Tesis denominada **"MÉTODO TIGHT – BINDING PARA EL CÁLCULO DE BANDAS DE ENERGÍA Y APLICACIONES A LAS BANDAS P EN UN CRISTAL FCC Y A LA BANDA π DEL GRAFENO"** presentada por la señorita Bachiller **LAURA KARINA LEÓN CHUNGA**, con el asesoramiento del **Dr. Francisco Arévalo Olivares**; oídas las observaciones y respuestas a las preguntas formuladas, y de conformidad al Reglamento de Tesis para obtener el Título Profesional en la Facultad de Ciencias, la declaran:

APROBADA (X)

DESAPROBADA ()

Con la mención de:


Muy Bueno


(X) En consecuencia, queda en condición de ser ratificado por el Consejo de Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Piura, y recibir el **TITULO PROFESIONAL DE LICENCIADO EN FÍSICA**.

(X) En consecuencia, queda en condición de ser ratificado por el Consejo Universitario de la Universidad Nacional de Piura, y recibir el **TITULO PROFESIONAL DE LICENCIADO EN FÍSICA**, después que la sustentante incorpore la sugerencia del Jurado Calificador.

Piura, 21 de setiembre de 2017.

UNP


Lic. DOUGLAS FIDEL ALVARADO PAIVA, M.Sc.
PRESIDENTE DE JURADO DE TESIS


Lic. RUDY GUISEPPE ESPINOZA NIMA
SECRETARIO DE JURADO DE TESIS


Lic. ANGEL CARRASCO PORRAS, M.Sc.
VOCAL DE JURADO DE TESIS



DEDICATORIA

A mis padres, Bertha Durand y Jesús
Durand, por haberme forjado en la
persona que soy, muchos de mis logros
se los debo a ustedes, en especial éste.
Gracias por enseñarme a luchar por mis
anhelos.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por su omnipresente amor y misericordia.
A mis asesores, el Dr. Francisco Arévalo Olivares, por sus
aportes científicos, consejos y exigencia al momento de
sustentar y al Lic. Wilfredo Morales Castro, Mg. por compartir
el tan preciado mundo de la física del estado sólido.

Rafael Durand Durand.

DEDICATORIA

Con mucho cariño a mis padres, Miguel
León y Laura Chunga, por permitirme
estudiar y buscar cumplir mis sueños, pues
su amor y entrega me motivan a superarme
y ser mejor profesional y persona.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, a Dios, por bendecirme con la vida
y la de mi familia, y darme la oportunidad de llevar
a cabo mis estudios con éxito.

A mis asesores, el Dr. Francisco Arévalo Olivares y
al Lic. Wilfredo Morales Castro Mg.,
por su paciencia, su aliento, su espíritu científico, y
sus valiosos aportes en el desarrollo de esta tesis.

Laura Karina León Chunga.

Resumen

El presente trabajo tiene por objetivo obtener y analizar las bandas “p” de una red de cristal de caras centradas (FCC) y la banda “ π ” del grafeno, para ello es necesario profundizar en el Método Tight-Binding que considera a los sólidos como una colección de átomos neutros interactuando débilmente en donde los niveles electrónicos externos del átomo del cristal difieren en poco al de los átomos neutros permitiendo escribir la solución de la ecuación de Schrödinger del cristal como una combinación lineal de orbitales atómicos, solución que cumple con el teorema de Bloch. Las bandas “p” de la red FCC obtenidas toman un valor máximo en el centro de la Primera zona de Brillouin (punto Γ) y disminuyen conforme se acercan a las caras (puntos L, X, W, U y K) además presentan doble degeneración en las direcciones ΓL y ΓX , su ancho de banda depende de las integrales de superposición que a su vez depende de la distancia interatómica, por lo que cualquier cambio en las condiciones externas (presión y temperatura) lo modificarían. Para la banda π del grafeno, red hexagonal considerada como dos subredes triangulares, se obtienen dos soluciones de la ecuación de Schrödinger, una para cada subred, y se obtienen dos bandas (banda de valencia y banda de conducción) que tienen seis puntos en común en los vértices de la Primera zona de Brillouin.

Palabras clave: Red de cristal, red de Bravais, vectores primitivos, vector de red, vecinos más cercanos, red cubica de caras centradas, celda de Wigner – Seitz, red recíproca, primera zona de Brillouin, ecuación de Schrödinger, teorema de Bloch, Hamiltoniano atómico, Hamiltoniano del cristal, orbital atómico, integral de solapamiento, banda de energía, grafeno, banda “p”, banda π .

Abstract

The present work aims to obtain and analyze the "p" bands of a Face-Centered Cubic Lattice (FCC) and the " π " band of the graphene, for this it is necessary to go deeper into the Tight-Binding Method that considers solids as a collection of weakly interacting neutral atoms where the outer electronic levels of the crystal atom differ in little from that of the neutral atoms allowing to write the solution of the Schrödinger equation of the crystal as a linear combination of atomic orbitals, a solution that satisfies the Bloch's theorem. The "p" bands of the FCC lattice obtained take a maximum value in the center of the First Brillouin zone (point Γ) and decrease as they approach the faces (points L, X, W, U and K) they also present double degeneration in the ΓL and ΓX directions, its bandwidth depends on the overlapping integrals which in turn depends on the interatomic distance, so any changes in the external conditions (pressure and temperature) would modify it. For the π band of the graphene hexagonal lattice considered as two triangular lattices, two solutions of the Schrödinger equation are considered, one for each subnetwork, and two bands (valence band and conduction band) are obtained that have six points in common in the vertices of the First Brillouin zone.

Key words: Crystal lattice, Bravais lattice, primitive vectors, lattice vector, nearest neighbors, face-centered cubic lattice, Wigner – Seitz primitive cell, reciprocal lattice, first Brillouin zone, Schrödinger equation, Bloch's theorem, atomic Hamiltonian, crystal Hamiltonian, atomic orbital, overlapping integrals, energy bands, graphene, "p" bands, " π " bands.

ÍNDICE GENERAL

INTRODUCCIÓN.	1
1 CONCEPTOS FUNDAMENTALES.	2
1.1 RED DE CRISTAL.	2
1.1.1 Definición.	2
1.1.2 Red de Bravais.	2
1.1.3 Red o Cristal Finito.	4
1.1.3.1 Red cúbica simple (SC).	4
1.1.3.2 Red cúbica de cuerpo centrado (BCC).	5
1.1.3.3 Red cúbica de caras centrado (FCC).	6
1.1.4 Número de coordinación.	7
1.1.5 Celda unidad.	7
1.1.6 Celda de Wigner – Seitz.	8
1.1.6.1 Celda de Wigner - Seitz de una red SC.	8
1.1.6.2 Celda de Wigner - Seitz de una red BCC.	9
1.1.6.3 Celda de Wigner – Seitz de una red FCC.	9
1.2 RED RECÍPROCA.	10
1.2.1 Definición.	10
1.2.2 Red recíproca de una red SC.	11
1.2.3 Red recíproca de una red FCC.	11
1.2.4 Red recíproca de una red BCC.	12
1.2.5 Primera zona de Brillouin.	12

2 NIVELES ELECTRÓNICOS EN UN CRISTAL.	14
2.1 Ecuación de Schrödinger para un cristal.	14
2.2 Teorema de Bloch.	18
2.3 Condiciones límites de Born von Karman.	18
2.4 Demostración del teorema de Bloch.	20
2.5 Bandas de energía.	23
2.6 Superficie de Fermi de los electrones de Bloch.	24
3 MÉTODO TIGHT - BINDING.	26
3.1 Combinación lineal de orbitales atómicos.	26
3.2 Formulación general.	30
3.3 Integrales de solapamiento.	34
4 BANDAS P EN UN CRISTAL FCC.	37
5 GRAFENO.	53
5.1 Orbitales híbridos del carbono en el grafeno.	53
5.2 Estructura cristalina del grafeno.	56
5.3 Red recíproca del grafeno.	57
5.4 Banda π del grafeno.	58
6 CONCLUSIONES.	67
7 RECOMENDACIONES.	68
8 BIBLIOGRAFIA.	69
9 ANEXOS	70

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1.1.	Elementos que cristalizan como una red BCC.	5
Tabla 1.2.	Elementos que cristalizan como una red FCC.	6
Tabla 3.1.	Expresión de las integrales de solapamiento de dos centros con orbitales atómicos $\phi_n(\vec{r})$ y $\psi_m(\vec{r} - \vec{R})$ del tipo s, p_x, p_y, p_z .	35

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.	Ejemplos de red de cristal	2
Figura 1.2.	Los puntos de una red de Bravais son combinaciones lineales de los vectores primitivos.	3
Figura 1.3.	Un conjunto de vectores primitivos no es único.	3
Figura 1.4.	Red Cúbica Simple.	4
Figura 1.5.	Red cúbica de cuerpo centrado.	5
Figura 1.6.	Red cúbica de caras centradas.	6
Figura 1.7.	Celda unidad y celda unidad primitiva de una red tridimensional.	7
Figura 1.8.	Celda de Wigner-Seitz de una red bidimensional.	8
Figura 1.9.	Celda de Wigner – Seitz de una red de Bravais SC.	8
Figura 1.10.	Celda de Wigner – Seitz de una Red BCC.	9
Figura 1.11.	Celda de Wigner - Seitz de una red FCC.	9
Figura 1.12.	Red recíproca de una red SC.	11
Figura 1.13.	Red recíproca de una red FCC.	11
Figura 1.14.	Red recíproca de una red BCC.	12
Figura 1.15.	Primera zona de Brillouin de una red FCC.	12

Figura 1.16. Primera zona de Brillouin de una red BCC.	13
Figura 2.1. Potencial periódico de un cristal en una red unidimensional.	17
Figura 2.2. Relación entre los vectores \vec{q} , \vec{k} , y \vec{K} .	22
Figura 3.1. Niveles de energía de los electrones en un solo átomo y los números cuánticos que describen el estado de un electrón. potencial formado por dos iones.	27
Figura 3.2. Potencial formado por dos iones.	27
Figura 3.3. Funciones de onda para dos átomos aislados	28
Figura 3.4. Densidad de probabilidad de las funciones de onda simétrica y antisimétrica para dos átomos alejados una distancia del orden de los cm.	28
Figura 3.5. Densidad de probabilidad de las funciones de onda simétrica y antisimétrica para dos átomos alejados una distancia del orden de los Å	29
Figura 3.6. Representación esquemática de los niveles electrónicos no degenerados en un potencial atómico y los niveles de energía para N átomos en un arreglo periódico.	30
Figura 3.7. Representación esquemática de los parámetros $V(ss\sigma)$, $V(pp\sigma)$ y $V(pp\pi)$ de las integrales independientes de solapamiento.	36
Figura 4.1. Puntos de simetría de la Primera Zona de Brillouin de una red FCC.	47
Figura 4.2. Bandas p en un cristal FCC según el modelo Tight – Binding.	52
Figura 5.1. Imagen esquemática del grafeno.	53
Figura 5.2. Hibridación sp^2 del carbono en el grafeno.	55

Figura 5.3. Estructura hexagonal del grafeno.	56
Figura 5.4. Dos redes triangulares superpuestas formando la red hexagonal.	56
Figura 5.5. Vectores primitivos y vectores de los vecinos más cercanos de la red Hexagonal	57
Figura 5.6. Primera zona de Brillouin de la red hexagonal del grafeno	58
Figura 5.7. Banda π del grafeno.	64
Figura 5.8. Bandas π del grafeno, en los puntos de alta simetría en la PZB.	65

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo 01. Expresiones matemáticas de las bandas p en una red fcc.	70
Anexo 02. Gráficas de las bandas p de una red fcc.	71
Anexo 03. Expresión matemática y grafica de la banda π del grafeno.	75

INTRODUCCIÓN.

La física del estado sólido es la base para entender las propiedades electrónicas de los sólidos, (conductor o aislante), que es uno de los temas de mayor importancia en la física actual, debido a sus múltiples aplicaciones en la tecnología.

Conocer el comportamiento de los electrones a través de la mecánica cuántica, es el inicio de estos estudios, y esto lo podemos hacer resolviendo la ecuación de Schrödinger en un cristal para encontrar los valores propios de energía así como sus funciones propias. Este conjunto de energías forma lo que se denomina estructura de bandas y nos da la información necesaria para conocer si un sólido tiene propiedades electrónicas de conductor o aislante.

En este trabajo se obtienen y analizan las bandas p en una red cúbica de caras centradas (FCC, por sus siglas en inglés) debido a que en la naturaleza varios sólidos cristalizan de esa forma (Au, Ag, Cu, β -Co, Ca, Al, entre otros.). Se iniciará resolviendo la ecuación de Schrödinger de todo el cristal, realizando algunas aproximaciones necesarias, para luego encontrar las soluciones, utilizando el método Tight Binding.

Por otra parte, el grafeno es un material que ha despertado un gran interés en la comunidad científica debido a sus propiedades mecánicas entre las cuales se puede mencionar su dureza, flexibilidad y resistencia. Además, de sus propiedades electrónicas, que como se mencionó anteriormente, se deducen del estudio de su estructura de bandas, en este trabajo se obtendrá y estudiará la banda π del grafeno originada a partir del orbital p_z , ya que contiene los electrones de valencia y de conducción.

1. CONCEPTOS FUNDAMENTALES.

1.1 RED DE CRISTAL.

1.1.1 Definición.

Es una disposición periódica e infinita de las unidades propias de un sólido, ya sean átomos, moléculas, iones, etc. en el espacio, de tal manera que cada unidad se ubica en un punto específico denominado punto de red, por ejemplo, en la Figura 1(a) se muestra una red hexagonal bidimensional, cada punto de red representa una molécula formada por dos átomos en este caso diferentes. En la Figura 1.1(b) se muestra una red bidimensional cuadrada, cada punto representa un átomo.

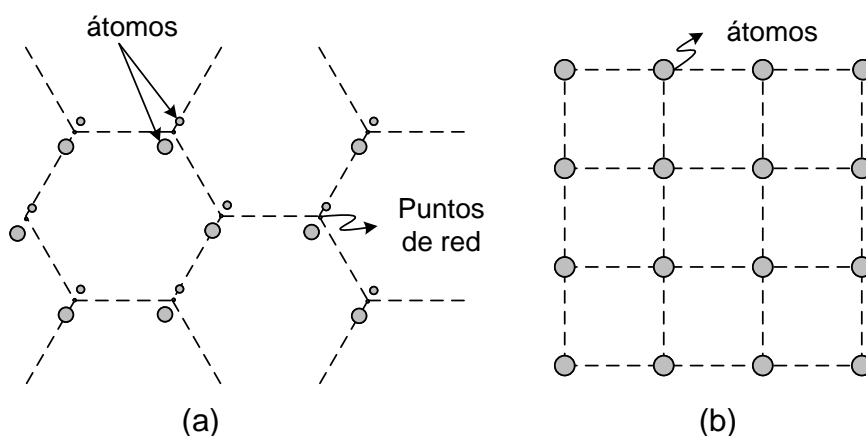


Figura 1.1. Ejemplos de red de cristal

1.1.2 Red de Bravais.

Es un arreglo periódico o red cristalina constituida por un número infinito de puntos discretos cuya disposición y orientación parece ser exactamente el mismo sea cual fuere el punto de red del cual es observado. A cada punto de red le corresponden vectores de posición de la forma:

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (2.1)$$

donde: $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ son vectores cualesquiera no coplanares, linealmente independientes y n_1, n_2, n_3 números enteros.

Los vectores \vec{a}_i se denominan **vectores primitivos de la red** o traslaciones fundamentales de la red de Bravais, porque se dicen que generan o extienden la red. Por lo tanto, todos los puntos pueden escribirse como una combinación lineal de los vectores primitivos, por ejemplo, en la Figura 1.2 el punto A se puede escribir como $A = \vec{a}_1 + 2\vec{a}_2$ y el punto $B = -\vec{a}_1 + \vec{a}_2$.

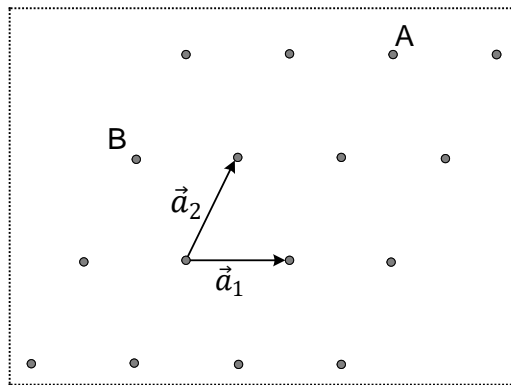


Figura 1.2. Los puntos de una red de Bravais son combinaciones lineales de los vectores primitivos.

Se debe tener en cuenta que un conjunto de vectores primitivos de la red no es único, pudiendo haber un número múltiplo de ellos como se muestra en la Figura 1.3. Sin embargo, es necesario escoger vectores primitivos que con simetría extiendan la red.

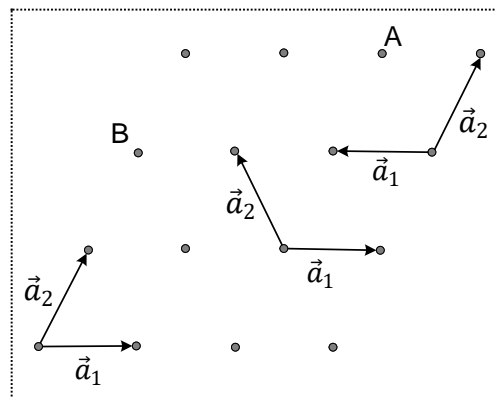


Figura 1.3. Un conjunto de vectores primitivos no es único.

1.1.3 Red o Cristal Finito.

Se considera una red o cristal finito a una red de Bravais de un número finito de puntos. Sus vectores de posición son de la forma:

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$

donde los valores de n_i , por ser un arreglo finito, están dentro de un intervalo:

$$0 < n_1 < N_1; \quad 0 < n_2 < N_2; \quad 0 < n_3 < N_3; \quad (2.2)$$

$$N = N_1 \times N_2 \times N_3,$$

siendo N el número de puntos de la red (del orden del número de Avogadro $N_A = 6.023 \times 10^{23}$).

Las redes cristalinas finitas más conocidas son: red cúbica simple, red cúbica de cuerpo centrado y la red cúbica de cara centrada.

1.1.3.1 Red cúbica simple (SC).

Es la red de Bravais más simple, los puntos de red forman **celdas cúbicas convencionales** de lado a , cuyo valor se le conoce como **constante de red**. En la Figura 1.4 se observan sus vectores primitivos. Sus vectores primitivos son:

$$\vec{a}_1 = a\hat{x}, \quad \vec{a}_2 = a\hat{y}, \quad \vec{a}_3 = a\hat{z}$$

$$\text{donde: } |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = |\vec{a}_3| = a$$

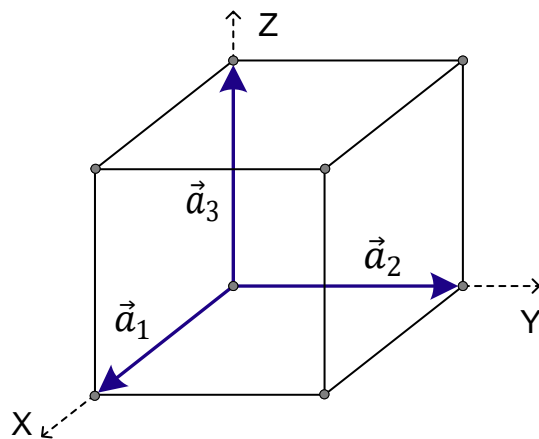


Figura 1.4. Red Cúbica Simple.

Ejemplos: Polonio fase α (única sustancia que cristaliza de éste modo), su constante de red es

$$2.89 \text{ \AA}.$$

1.1.3.2 Red cúbica de cuerpo centrado (BCC).

Es una red de Bravais que se construye agregando a cada celda cúbica convencional de lado a de una red cúbica simple, un punto adicional de red en cada unidad cúbica. Sus vectores primitivos son:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}), \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}), \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z})$$

$$\text{donde: } |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = |\vec{a}_3| = \frac{\sqrt{3}a}{2}$$

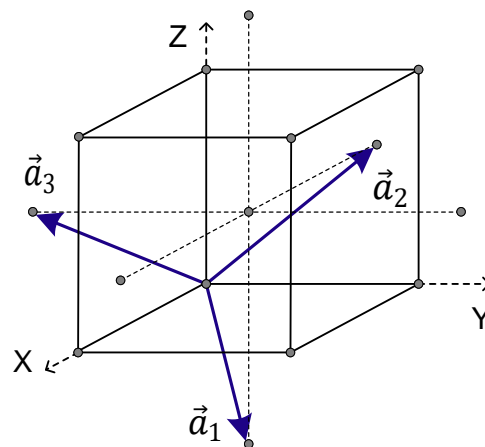


Figura 1.5. Red cúbica de cuerpo centrado.

Algunos ejemplos de elementos que cristalizan de este modo se pueden observar en la Tabla 1.1 [1].

Tabla 1.1 Elementos que cristalizan como una red BCC.

Elemento	$a(\text{\AA})$	Elemento	$a(\text{\AA})$	Elemento	$a(\text{\AA})$
Ba	5.02	Li	3.49 (78 K)	Ta	3.31
Cr	2.88	Mo	3.15	Tl	3.88
Cs	6.05 (78 K)	Na	4.23 (5 K)	V	3.02
Fe	2.87	Nb	3.30	K	5.23 (5 K)
Rb	5.59 (5 K)	W	3.16		

1.1.3.3 Red cúbica de cara centrada (FCC).

Es una red de Bravais que se construye agregando un punto de red adicional a cada cara de la celda convencional de lado a de la red cúbica simple. Sus vectores primitivos son:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y}); \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z}); \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{z})$$

$$\text{donde: } |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = |\vec{a}_3| = \frac{\sqrt{2}a}{2}$$

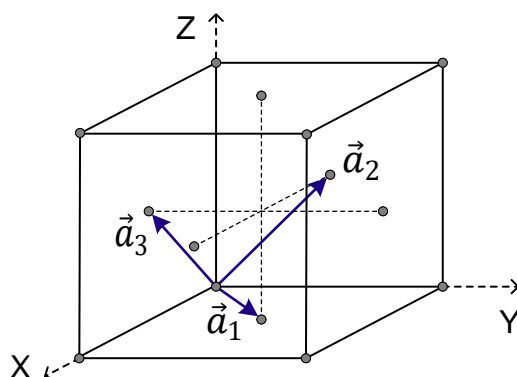


Figura 1.6. Red cúbica de caras centradas.

Algunos elementos que cristalizan de esta forma se observan en la Tabla 1.2 [1].

Tabla 1.2. Elementos que cristalizan como una red FCC.

Elemento	a (Å)	Elemento	a (Å)	Elemento	a (Å)
Ar	5.26 (4.2 K)	Ir	3.84	Pt	3.92
Ag	4.09	Kr	5.72(58 K)	δ -Pu	4.64
Al	4.05	La	5.30	Rh	3.80
Au	4.08	Ne	4.43(4.2 K)	Sc	4.54
Ca	5.58	Ni	3.52	Sr	6.08
Ce	5.16	Pb	4.95	Th	5.08
β -Co	3.55	Pd	3.89	Xe	6.20(58 K)
Cu	3.61	Pr	5.16	Yb	5.49

1.1.4 Número de coordinación.

Es el número de puntos más próximos a un punto de red dado en una red de Bravais, es decir, el número de vecinos más cercanos a dicho punto. El número de coordinación para cada una de las redes de Bravais que se han mencionado es:

✓ Red Cúbica Simple (SC)	→	6
✓ Red Cúbica de cuerpo centrado (BCC)	→	8
✓ Red Cúbica de caras centradas (FCC)	→	12

Esta definición puede ser aplicada a redes que no son redes de Bravais, sólo se debe tener en cuenta que el número de coordinación no debe variar al considerar otro punto de dicha red.

1.1.5 Celda unidad.

Es el volumen mínimo de una red de Bravais que llena todo el espacio mediante traslaciones, por medio de todos los vectores de red, y representa la simetría de traslación de la red. Se debe notar que una celda unidad debe contener un solo punto de red, localizado en el interior de la celda, como también varios puntos de red, que es el caso en que los puntos de red estén localizados en la superficie de la celda. Al primero de estos tipos de celda se le conoce como **celda unidad primitiva**. Como se muestra en la Figura 1.7.

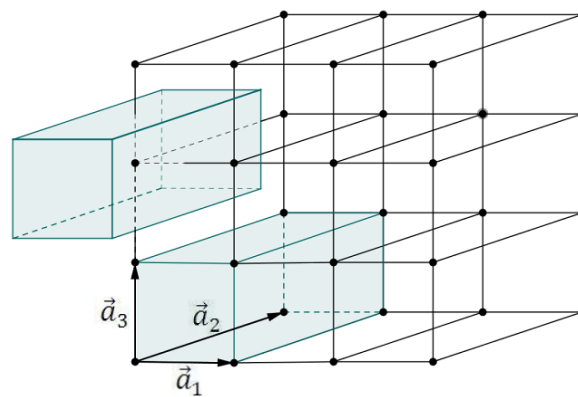


Figura 1.7. Celda unidad y celda unidad primitiva de una red tridimensional.

Sea N el número de puntos de la red y V el volumen de la red, podemos determinar el volumen de la celda primitiva de la siguiente manera:

$$v = \frac{V}{N} \quad (2.3)$$

De la Figura 1.7, el volumen de la celda primitiva está dado por:

$$v = |\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3| \quad (2.4)$$

1.1.6 Celda de Wigner – Seitz.

Es una celda primitiva especial y es el poliedro formado por los planos perpendiculares que bisecan la línea que une un punto de red de Bravais con sus puntos vecinos. En la Figura 1.8 se muestra la celda de Wigner-Seitz de una red bidimensional.

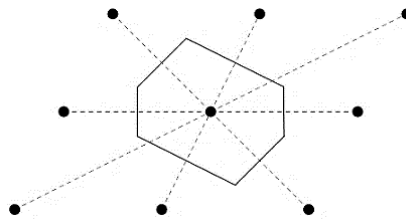


Figura 1.8. Celda de Wigner-Seitz de una red bidimensional. Está formado por las rectas que bisecan la recta que unen un punto dado con sus puntos vecinos.

1.1.6.1 Celda de Wigner - Seitz de una red SC.

Es un cubo formado por los planos que bisecan la línea que une un punto de red con sus puntos vecinos, como se muestra en la Figura 1.9.

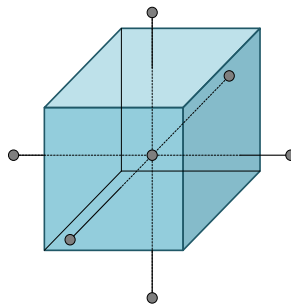


Figura 1.9. Celda de Wigner – Seitz de una red de Bravais SC.

1.1.6.2 Celda de Wigner - Seitz de una red BCC.

Está formada por caras cuadradas y hexagonales, como se puede ver en la Figura 1.10.

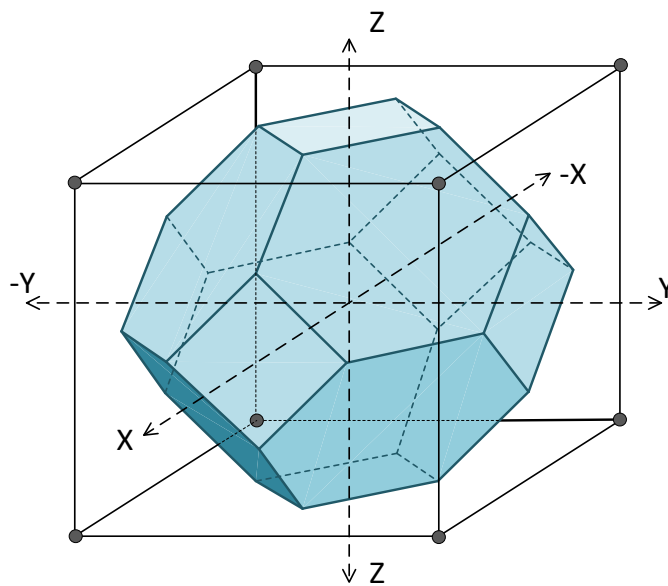


Figura 1.10. Celda de Wigner – Seitz de una Red BCC.

1.1.6.3 Celda de Wigner – Seitz de una red FCC.

Es el poliedro de forma como se muestra en la Figura 1.11.

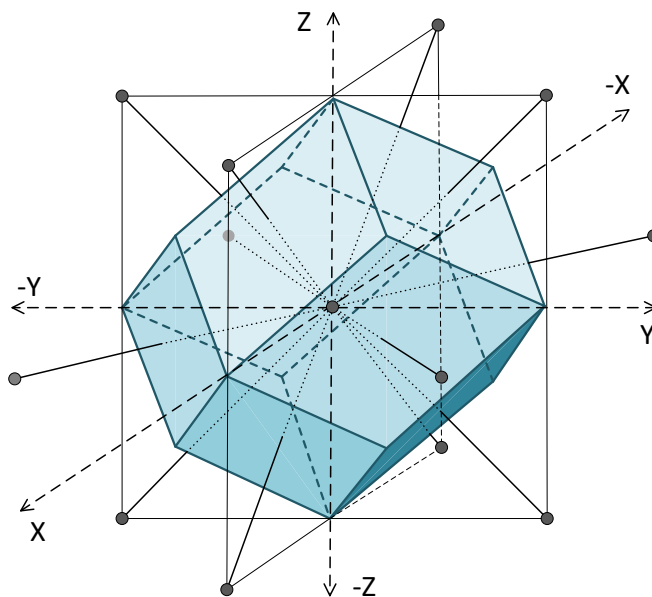


Figura 1.11. Celda de Wigner - Seitz de una red FCC.

1.2 RED RECÍPROCA.

1.2.1 Definición.

Es el conjunto de vectores de onda \vec{K} que pertenecen a ondas planas que tienen la periodicidad de una red de Bravais. Luego, se debe cumplir:

$$e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} = e^{i\vec{K} \cdot (\vec{r} + \vec{R})} \quad (2.5)$$

donde \vec{R} es un vector de la red de Bravais. Entonces los vectores \vec{K} deben satisfacer la condición:

$$e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} = 1 \quad (2.6)$$

Luego los vectores de red recíproca deben ser de la forma:

$$\vec{K} = K_1 \vec{b}_1 + K_2 \vec{b}_2 + K_3 \vec{b}_3 \quad (2.7)$$

donde:

K_i : número entero

$\vec{b}_1; \vec{b}_2; \vec{b}_3$: **vectores primitivos de la red recíproca**, que se obtienen a través de los vectores primitivos de la red directa, según:

$$\begin{aligned} \vec{b}_1 &= 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \\ \vec{b}_2 &= 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \\ \vec{b}_3 &= 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \end{aligned} \quad (2.8)$$

Fácilmente se puede demostrar que:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (2.9)$$

donde: δ_{ij} delta de Kronecker.

1.2.2 Red recíproca de una red SC.

La red recíproca de una red SC también es una red SC (en el espacio \vec{k}) con constante de red igual $2\pi/a$, como se muestra en la Figura 1.12.

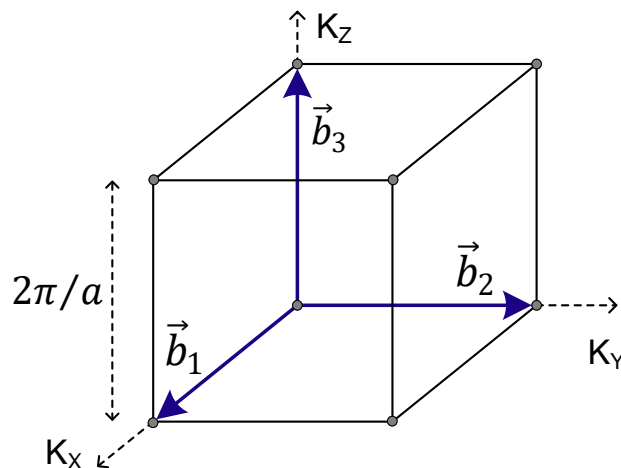


Figura 1.12. Red recíproca de una red SC.

1.2.3 Red recíproca de una red FCC.

La red recíproca de una red FCC es una red BCC (en el espacio \vec{k}) con celda cúbica convencional de lado $4\pi/a$, como se muestra en la Figura 1.13.

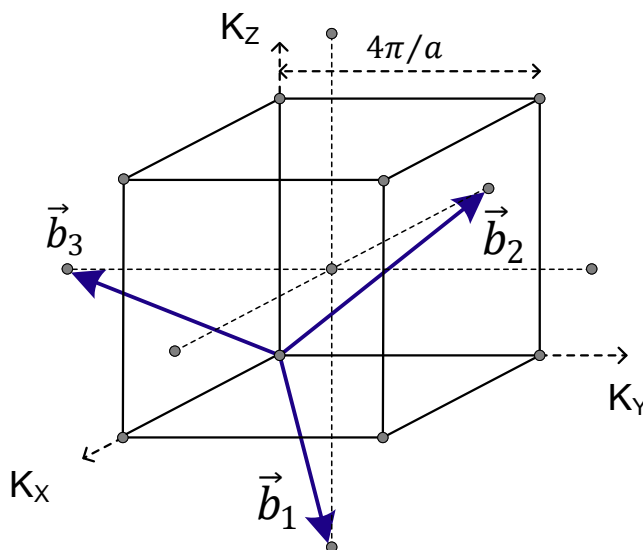


Figura 1.13. Red recíproca de una red FCC.

1.2.4 Red recíproca de una red BCC.

La red recíproca de una red BCC es una red FCC (en el espacio \vec{k}) con celda cúbica convencional de lado $4\pi/a$, como se muestra en la Figura 1.14.

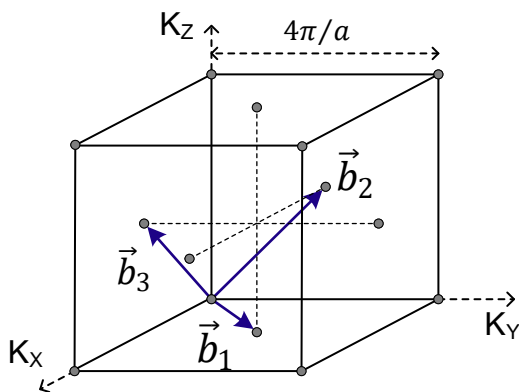


Figura 1.14. Red recíproca de una red BCC.

1.2.5 Primera zona de Brillouin.

Es la celda de Wigner – Seitz de la red recíproca correspondiente en el espacio \vec{k} . Se tiene entonces que la primera zona de Brillouin de la red FCC es la celda de Wigner – Seitz de una red BCC en el espacio \vec{k} , es decir, similar a la Figura 2.10, como se observa en la Figura 1.15.

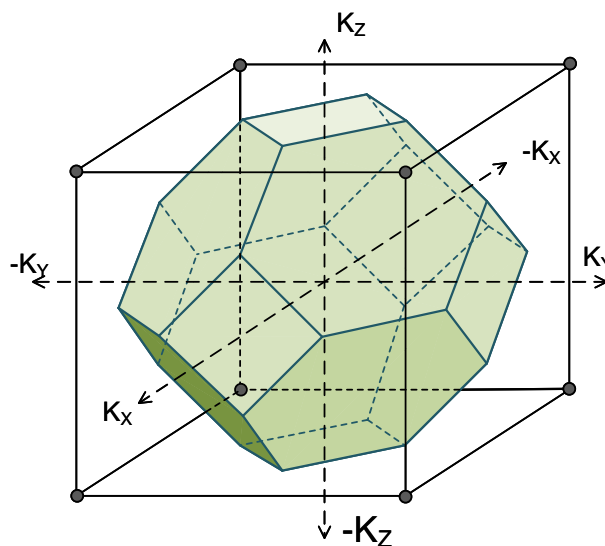


Figura 1.15. Primera zona de Brillouin de una red FCC.

Además, la primera zona de Brillouin de la red BCC es la celda de Wigner – Seitz de la red FCC, similar a la Figura 1.11 pero dibujada en el espacio \vec{k} , como se muestra en la Figura 1.16.

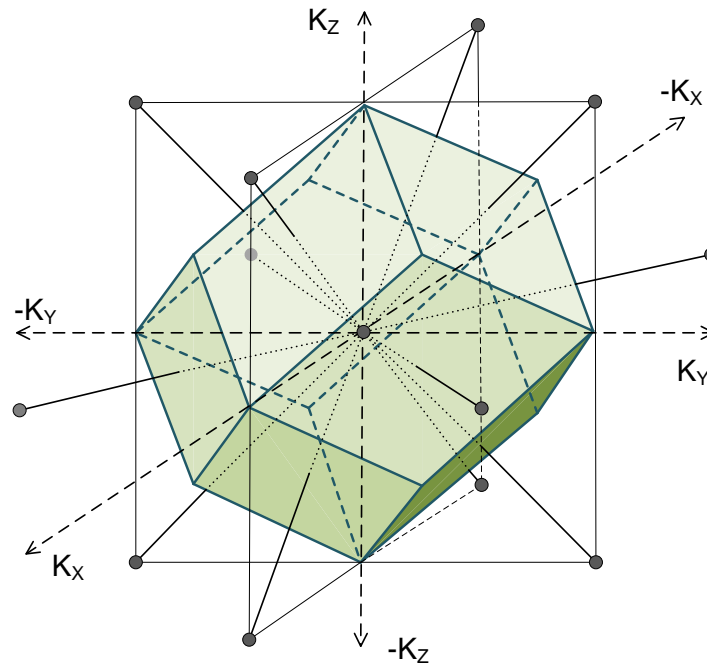


Figura 1.16. Primera zona de Brillouin de una red BCC.

2. NIVELES ELECTRÓNICOS EN UN CRISTAL.

2.1 ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER PARA UN CRISTAL.

Como la distancia interatómica entre los iones de un cristal es del orden de 10^{-8} cm (1 Å), para conocer los estados estacionarios y niveles de energía de un cristal se debe resolver la ecuación de Schrödinger para todo el sistema de partículas, electrones y núcleos, que forman el sólido, es decir:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

$$\left\{ \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) + \sum_\alpha \left(-\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{e^2}{4\pi\epsilon r_{ij}} + \mathcal{V}(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) \right. \\ \left. + \mathcal{U}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) \right\} \Psi = E\Psi \quad (3.2)$$

donde el primer y segundo término del hamiltoniano son los operadores de energía cinética de todos los electrones y los núcleos respectivamente, teniendo en cuenta que m es la masa del electrón y M_α es la masa del núcleo, el tercer término es la energía potencial de interacción de electrones de dos en dos entre sí, el cuarto término es la energía potencial de interacción de los núcleos de dos en dos y por último el quinto término es la energía potencial de interacción entre los electrones con los núcleos.

La resolución de la ecuación (3.2) presenta muchas dificultades pues el número de variables independientes de esta ecuación se determina por el número total de partículas que tiene el cristal que son del orden del número de Avogadro, por lo que se recurre a realizar una serie de aproximaciones sucesivas.

En primer lugar, se conoce que los núcleos tienen masa mucho mayor que la de los electrones por lo que las velocidades de los núcleos son pequeñas comparada con la de los electrones, como consecuencia; la contribución de la energía cinética de los núcleos al hamiltoniano es muy pequeña y se puede despreciar.

Por otro lado, si se supone que los núcleos se encuentran fijos, sus coordenadas $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N$ ya no son variables y son los puntos de red, por tanto $\mathcal{V}(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)$ es constante. Por convención, teniendo en cuenta que existe la libertad de definir la energía potencial como una constante aditiva, se asume que es nula por lo que la contribución de la energía potencial de interacción entre los núcleos al hamiltoniano también se desprecia.

En consecuencia, la ecuación de Schrödinger (3.2) se simplifica y será:

$$\left\{ \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \mathcal{U}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) \right\} \Psi_e = E \Psi_e \quad (3.3)$$

donde, ahora, $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N$ son los vectores de red del cristal.

La ecuación (3.3) describe el movimiento de los electrones en un campo de núcleos en reposo, sin embargo, el número de variables sigue siendo enorme. Para dar solución a esto se utiliza la *aproximación de valencia* que supone que el núcleo y todos los electrones del átomo, excepto los de valencia, forman un residuo atómico llamado ión, de manera que la ecuación (3.3) describe los electrones de valencia en un potencial periódico de los iones [8].

La ecuación (3.3) también se puede reducir para un solo electrón, utilizándose distintos métodos; siendo el más difundido el método de Hartree – Fock [8], que consiste en escribir el segundo término de la ecuación (3.3), de la siguiente forma:

$$\frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} = \sum_i \Omega_i(r_i) \quad (3.4)$$

donde: $\Omega_i(\mathbf{r}_i)$ se le denomina *campo autocongruente*, porque depende no sólo del movimiento de los electrones restantes, sino también del movimiento del electrón dado y por lo tanto es la energía potencial del i -ésimo electrón en el campo de todos los electrones. Análogamente el tercer término:

$$\mathcal{U}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) = \sum_i \mathcal{U}_i(r_i) \quad (3.5)$$

donde: \mathcal{U}_i es la energía potencial del i -ésimo electrón en el campo de todos los núcleos.

Reescribiendo la ecuación (3.3) se tiene:

$$\left\{ \sum_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \Omega_i(\mathbf{r}_i) + \mathcal{U}_i(r_i) \right] \right\} \Psi_e = E \Psi_e \quad (3.6)$$

Si el hamiltoniano del i -ésimo electrón es:

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \Omega_i(\mathbf{r}_i) + \mathcal{U}_i(r_i) \quad (3.7)$$

entonces:

$$(\sum_i \hat{H}_i) \Psi_e = E \Psi_e \quad (3.8)$$

De la ecuación (3.8) se deduce que los electrones se mueven independientemente entre sí en un campo de potencial. Esto permite considerar los electrones del cristal como un sistema de partículas no interactuantes. Entonces la función de onda del cristal se puede escribir como el producto de las funciones de onda de cada electrón, es decir:

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) \dots \Psi_N(\vec{r}_N) = \prod \Psi_i \quad (3.9)$$

y la energía total del sistema es:

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_N = \sum_i E_i \quad (3.10)$$

La ecuación (3.9), se puede escribir:

$$\prod \Psi_i = \Psi_1 \prod_{i \neq 1} \Psi_i = \Psi_2 \prod_{i \neq 2} \Psi_i = \dots = \Psi_N \prod_{i \neq N} \Psi_i \quad (3.11)$$

reemplazando (3.9), (3.10) y (3.11), en (3.8), y dividiendo ambos miembros por $\prod \Psi_i$ tenemos:

$$\frac{1}{\Psi_1} \hat{H}_1 \Psi_1 + \frac{1}{\Psi_2} \hat{H}_2 \Psi_2 + \dots + \frac{1}{\Psi_N} \hat{H}_N \Psi_N = E_1 + E_2 + \dots + E_N \quad (3.12)$$

teniendo en cuenta que cada miembro del primer término de la ecuación (3.12) depende de las coordenadas de cada electrón, esta ecuación se puede escribir:

$$\begin{aligned} \hat{H}_1 \Psi_1 &= E_1 \Psi_1 \\ \hat{H}_2 \Psi_2 &= E_2 \Psi_2 \\ &\vdots \\ \hat{H}_N \Psi_N &= E_N \Psi_N \end{aligned} \quad (3.13)$$

de este modo el método de Hartree – Fok reduce la ecuación de Schrödinger de muchas partículas a la de un solo electrón, es decir:

$$\hat{H} \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}) \quad (3.14)$$

donde: $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \Omega(\vec{r}) + \mathcal{U}(\vec{r})$

Si escribimos $U(\vec{r}) = \Omega(\vec{r}) + \mathcal{U}(\vec{r})$, la ecuación (3.14) es:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right\} \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}) \quad (3.15)$$

$$U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{R}) \quad (3.16)$$

que representa la ecuación de Schrödinger para el electrón en un potencial periódico. En la Figura 2.1 se muestra en una dimensión:

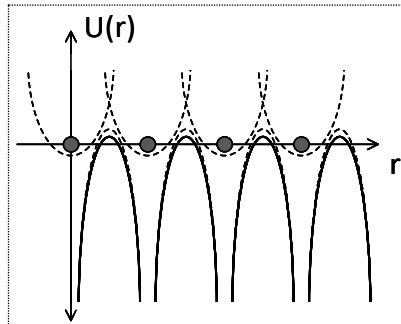


Figura 2.1. Potencial periódico de un cristal en una red unidimensional.

2.2 TEOREMA DE BLOCH.

El físico suizo-norteamericano Félix Bloch demostró que la función propia del hamiltoniano de un electrón de la forma (3.15), es decir:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right\} \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r})$$

que es periódico por la presencia del potencial que tiene la periodicidad de una red de Bravais $U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{R})$, tiene la forma de una onda plana multiplicada por una función que tiene la periodicidad de la red [1], es decir:

$$\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (3.17)$$

con: $u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R})$, para todo \vec{R} de la red de Bravais. Otra forma de expresar el teorema de Bloch es:

$$\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (3.18)$$

A los electrones independientes que obedecen la ecuación (3.15) con un potencial periódico, son llamados electrones de Bloch. En el caso de $U(\vec{r}) = 0$ se trata de electrones libres.

2.3 CONDICIONES LÍMITES DE BORN VON KARMAN.

Son condiciones de contorno periódicas impuestas a la ecuación (3.15), que reflejan la simetría de traslación del cristal. La celda unidad primitiva es una definición de utilidad en simetría de traslación (sección 2.1.5), por lo que se limita el problema en un volumen proporcional a ésta. Las condiciones de contorno serán:

$$\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r} + N_i \vec{a}_i) = \Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (3.19)$$

donde:

$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$, son vectores primitivos de la red de Bravais.

N_1, N_2, N_3 , enteros del orden de $N^{1/3}$, tal que $N_1 N_2 N_3 = N$ es el número de celdas primitivas en toda la red. Como $N_i \vec{a}_i$ es un vector de la red de Bravais debe cumplir el teorema de Bloch, dado por:

$$\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$$

entonces:

$$\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r} + N_i \vec{a}_i) = e^{iN_i \vec{k} \cdot \vec{a}_i} \Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (3.20)$$

De (3.19) y (3.20) se obtiene que:

$$e^{iN_i \vec{k} \cdot \vec{a}_i} = 1 \quad (3.21)$$

expresando \vec{k} en función de los vectores primitivos de la red recíproca correspondiente, según $\vec{k} = k_1 \vec{b}_1 + k_2 \vec{b}_2 + k_3 \vec{b}_3$. Luego, reemplazando en la ecuación (3.21) y utilizando (2.9) tenemos:

$$e^{i2\pi k_i N_i} = 1$$

Entonces $k_i N_i = l_i$ es un número entero. Luego los vectores de la forma:

$$\vec{k} = \sum_i \frac{l_i}{N_i} \vec{b}_i = \frac{l_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{l_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{l_3}{N_3} \vec{b}_3, \quad (3.22)$$

$i = 1, 2, 3$. l_1, l_2, l_3 : números enteros.

son los *valores permitidos de \vec{k}* , para los electrones de Bloch en una celda primitiva de la red recíproca. El mínimo valor del vector \vec{k} es $\frac{1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{1}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{1}{N_3} \vec{b}_3$, cuyas componentes forman el mínimo volumen del espacio \vec{k} (para un valor permitido de \vec{k}), que es un paralelepípedo y está dado por:

$$\Delta \vec{k} = \left(\frac{\vec{b}_1}{N_1} \right) \cdot \left(\frac{\vec{b}_2 \times \vec{b}_3}{N_2 N_3} \right) = \frac{\vec{b}_1 \cdot \vec{b}_2 \times \vec{b}_3}{N} \quad (3.23)$$

donde se observa que $\vec{b}_1 \cdot \vec{b}_2 \times \vec{b}_3$ es el volumen de la celda primitiva de la red recíproca correspondiente. Ahora, despejando N de la ecuación (3.23) se tiene:

$$N = \frac{\vec{b}_1 \cdot \vec{b}_2 \times \vec{b}_3}{\Delta \vec{k}} \quad (3.24)$$

de lo cual podemos afirmar: “El número de vectores de onda \vec{k} permitidos en la celda primitiva de la red recíproca correspondiente, es igual al número total de puntos de la red”. Por lo tanto, esta definición también se cumple en la primera zona de Brillouin, pues es una celda unidad primitiva de la red recíproca correspondiente [1].

2.4 DEMOSTRACIÓN DEL TEOREMA DE BLOCH.

Cualquier función de onda que cumple con las condiciones límites de Born – Von Karman, siempre se puede expandir en el conjunto de ondas planas, según [8]:

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} c_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \quad (3.25)$$

cuyos vectores de onda son de la forma:

$$\vec{q} = \sum_{i=1}^3 \frac{l_i}{N_i} \vec{b}_i \quad (3.26)$$

Además, el potencial es periódico en la red y por lo tanto se puede expandir en ondas planas que tengan la periodicidad de la red:

$$U(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} U_{\vec{K}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} \quad (3.27)$$

donde sus vectores de onda son los vectores de la red recíproca y los $U_{\vec{K}}$ son los coeficientes de Fourier que están dados por:

$$U_{\vec{K}} = \frac{1}{v} \int e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}} U(\vec{r}) d^3 \vec{r} \quad (3.28)$$

Por convención, teniendo en cuenta que se puede tomar al potencial como una constante aditiva, se asume que el promedio espacial U_0 del potencial debe anularse, es decir:

$$U_0 = \frac{1}{v} \int U(\vec{r}) d^3\vec{r} = 0 \quad (3.29)$$

se observa que por la periodicidad del potencial y su carácter de número real se debe cumplir que:

$$U_{\vec{K}} = U_{-\vec{K}} = U_{\vec{K}}^* \quad (3.30)$$

Ahora, si reemplazamos la ecuación (3.25) y (3.27) en la ecuación de Schrödinger para los electrones de Bloch (3.15), tenemos que:

$$\sum_{\vec{q}} \left\{ \left(\frac{\hbar^2}{2m} q^2 - E \right) C_{\vec{q}} + \sum_{\vec{K}'} U_{\vec{K}'} C_{\vec{q}-\vec{K}'} \right\} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} = 0 \quad (3.31)$$

en donde se han hecho los cambios de variables:

$\vec{q} = \vec{K} - \vec{q}'$ Y luego: $\vec{q}' \rightarrow \vec{q}$, $\vec{K} \rightarrow \vec{K}'$ en el término de la energía potencial.

Como las ondas planas que satisfacen las condiciones límites de Born Von Karman constituyen un conjunto ortogonal, el coeficiente de cada término por separado de la ecuación (3.31) debe anularse. Por lo tanto, para todos los vectores de onda \vec{q} debe cumplirse:

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} q^2 - E \right) C_{\vec{q}} + \sum_{\vec{K}'} U_{\vec{K}'} C_{\vec{q}-\vec{K}'} = 0 \quad (3.32)$$

Para limitar el problema a la primera zona de Brillouin es conveniente escribir el vector de onda \vec{q} según $\vec{q} = \vec{k} - \vec{K}$, donde \vec{K} es un vector de la red recíproca escogido y el vector de onda \vec{k} esté ubicado en la primera zona de Brillouin, como se muestra en la Figura 2.2.

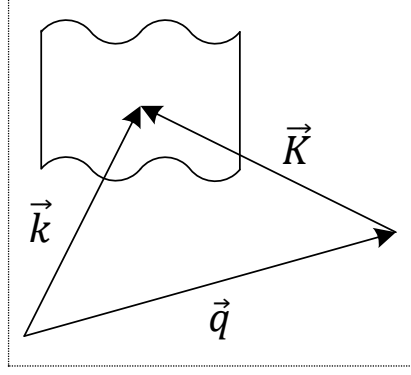


Figura 2.2. Relación entre los vectores \vec{q} , \vec{k} , \vec{K} , tal que el vector \vec{k} se encuentre en la primera zona de Brillouin

La ecuación (3.32) se puede escribir entonces como:

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{K})^2 - E \right) C_{\vec{k}-\vec{K}} + \sum_{\vec{K}'} U_{\vec{K}'} C_{\vec{k}-\vec{K}-\vec{K}'} = 0 \quad (3.33)$$

Y haciendo el cambio de variables $\vec{K}' \rightarrow \vec{K}' - \vec{K}$, en la sumatoria, se tiene:

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{K})^2 - E \right) C_{\vec{k}-\vec{K}} + \sum_{\vec{K}'} U_{\vec{K}'+\vec{K}} C_{\vec{k}-\vec{K}'} = 0 \quad (3.34)$$

La ecuación (3.34) resulta ser la ecuación de Schrödinger en el espacio de momentos, simplificada por la periodicidad del potencial.

En realidad (3.34) es un conjunto de ecuaciones en donde se observa que para un valor de \vec{k} fijo en la primera zona de Brillouin solo aparecen las ecuaciones con coeficientes $C_{\vec{k}-\vec{K}_1}, C_{\vec{k}-\vec{K}_2}, \dots, C_{\vec{k}-\vec{K}_N}$, cuyos vectores de ondas difieren de \vec{k} en un vector \vec{K} de la red recíproca, por lo que el problema se ha separado en N problemas independientes, uno por cada valor de \vec{k} en la primera zona de Brillouin, (de acuerdo con las condiciones de Born von Karman). Cada uno de estos problemas tienen como soluciones superposiciones de ondas planas cuyos vectores de onda

difieren de \vec{k} en un vector \vec{K} de la red recíproca, es decir, de la ecuación (3.25) reemplazando $\vec{q} \rightarrow \vec{k} - \vec{K}$:

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} C_{\vec{k}-\vec{K}} e^{i(\vec{k}-\vec{K}) \cdot \vec{r}} \quad (3.35)$$

$$\Psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \sum_{\vec{K}} C_{\vec{k}-\vec{K}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} \quad (3.35 *)$$

Lo cual es el teorema de Bloch, si se considera que:

$$u(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} C_{\vec{k}-\vec{K}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} \quad (3.36)$$

tiene la periodicidad de la red. Entonces la ecuación (3.35) queda de la forma:

$$\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$$

que son las funciones de Bloch, donde el índice n resulta del hecho de que para un valor de \vec{k} dado existen muchas soluciones de la ecuación de Schrödinger, pues siempre que un problema de valor propio esté referido a un volumen finito fijo se debe esperar una familia infinita de soluciones con valores propios espaciados discretamente, las cuales se indican con el índice n .

En general, a cada función propia le corresponde un valor propio de energía que en conjunto forman los niveles de energía de un electrón en un potencial periódico. Como cada valor de energía varía de forma continua en \vec{k} , entonces son representadas por funciones continuas, llegando a una descripción de los niveles de un electrón en un potencial periódico en término de una familia de funciones continuas $\varepsilon_n(\vec{k})$.

2.5 BANDAS DE ENERGÍA.

En la sección anterior, se vio que los niveles electrónicos ε_n , son funciones continuas en el vector de onda \vec{k} , mas todo este análisis se realizó en la primera zona de Brillouin. Sin embargo,

es de utilidad hacer variar el vector de onda \vec{k} sobre todo el espacio recíproco (espacio k). Por la periodicidad de la red se observa que las funciones de onda y los niveles de energía también son periódicos, por lo tanto:

$$\Psi_{n,\vec{k}} = \Psi_{n,\vec{k}+\vec{K}}$$

$$\varepsilon_{n,\vec{k}} = \varepsilon_{n,\vec{k}+\vec{K}}$$

Al conjunto de funciones $\varepsilon_{n,\vec{k}}$ en todo el cristal se le denomina ***bandas de energía***, por cual n es un índice de banda. La periodicidad de las bandas de energía sugiere que exista un máximo y un mínimo valor de energía, a la diferencia entre estos se le conoce como ***ancho de banda***.

Existen diferentes métodos para calcular las bandas de energía, estos toman de distintos puntos de vista la noción de los sólidos. Por ejemplo, la visión más sencilla de los sólidos es considerarlo como un gas de electrones libres, que en primeros cálculos fue de suma importancia para la descripción de los metales (conductores). Otro punto de vista es considerarlos como un conjunto de iones formando estructuras cristalinas y a los electrones bajo el potencial periódico débil formado por los iones. Sin embargo, en este trabajo se utilizará otro método denominado el método TIGHT – BINDING, que considera a los sólidos como una colección de átomos neutros interactuando débilmente, es decir, se considera que los niveles electrónicos del cristal se diferencian en poco a los niveles de los átomos neutros.

2.6 SUPERFICIE DE FERMÍ DE LOS ELECTRONES DE BLOCH.

La superficie de Fermi es la superficie del espacio \vec{k} de energía constante e igual a la energía de Fermi E_F . Esta superficie separa los estados electrónicos ocupados de los vacíos a temperatura $T = 0\text{ K}$ (estado fundamental o básico) [7].

Cuando los niveles más bajos son llenados por un número especificado de electrones, como ocurre con el estado básico, pueden resultar dos configuraciones distintas:

- *Cierto número de bandas puede llenarse completamente y el resto se mantienen vacías.*

La diferencia de energía entre el nivel ocupado más alto y el nivel desocupado más bajo se conoce como ***Gap de banda***, que es el intervalo de energía que los electrones no pueden ocupar.

En otras palabras, es una ***banda prohibida***.

- *Un número de bandas puede estar parcialmente lleno.*

Cuando esto ocurre la energía del nivel ocupado más alto, es decir, la energía de Fermi E_F , se encuentra dentro del rango de energía de una o más bandas. Para cada banda parcialmente llena habrá una superficie en el espacio \vec{k} que separa el nivel ocupado de los desocupados a estas superficies se le conocen como ***“branches”*** de la superficie de Fermi y el conjunto de estas forman la ***superficie de Fermi***.

3. MÉTODO TIGHT - BINDING.

En el modelo Tight - Binding se considera a los sólidos como una colección de átomos neutros interactuando débilmente, esto se asume debido a que existen diversos sólidos cuyos átomos tienen potenciales relativamente grandes tal que los electrones se encuentran, en su mayoría, ligados a los núcleos, como en los semiconductores y aislantes. Se asume entonces que el estado del electrón en el cristal se diferencia poco de su estado aislado o neutro, por lo que se utiliza la teoría de perturbaciones considerando al hamiltoniano del cristal como al hamiltoniano atómico más un término de corrección que se mencionará más adelante.

3.1 COMBINACIÓN LINEAL DE ORBITALES ATÓMICOS.

Si se realiza un experimento ideal, en el que se tiene un cristal cuya constante de red es muy grande (del orden de los centímetros), los átomos se encuentran tan alejados que se puede asumir que no existe ninguna interacción entre ellos, considerándolos como aislados o neutros, al disminuir la constante de red, llegará un momento en que estos empezarán a interactuar entre sí, variando algunos estados, y por lo tanto los niveles electrónicos más externos de cada átomo. El objetivo de este experimento es describir como se modifican los estados de los electrones en los átomos aislados a medida que los átomos se acercan hasta formar la red real.

Entonces, para un átomo aislado, según la mecánica cuántica los electrones están descritos por funciones de onda, que depende de los números cuánticos n, l, m, s , describiendo el estado en el que se encuentran. Además, los niveles de energía de los electrones son discretos y ocupados según el *Principio de exclusión de Pauli*, como se muestra en la Figura 3.1 en una dimensión.

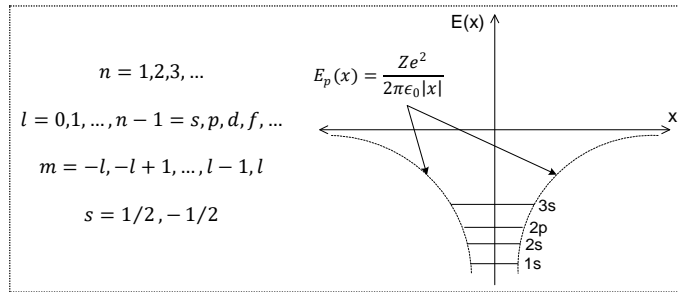


Figura 3.1. Niveles de energía de los electrones en un solo átomo y los números cuánticos que describen el estado de un electrón.

Ahora, si consideramos dos átomos próximos, el potencial de dos iones será de la forma mostrada en la Figura 3.2. La mecánica clásica afirma que un electrón se encuentra compartido y moviéndose entre los dos iones si su energía potencial es mayor que una energía E_0 y estará confinado a uno si su energía es menor. Sin embargo, la mecánica cuántica afirma que el electrón puede pasar de un ion al otro, incluso para energías E menores que E_0 , debido al Efecto Túnel.

La probabilidad de que esto suceda dependerá de la diferencia entre E y E_0 , es decir, de que tan alta es la barrera de potencial. Los electrones con niveles de energía más internos tienen una barrera de potencial relativamente grande por lo que la probabilidad de pasar a otro ion es muy pequeña quedando confinados al átomo sin modificar sus funciones de estado. Sin embargo, los electrones con niveles de energía externos tienen mayor probabilidad de pasar a otro ion

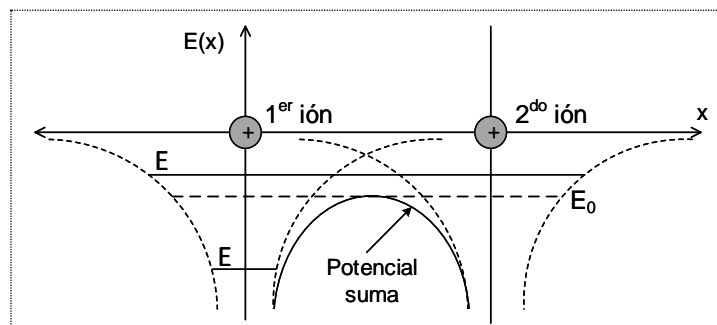


Figura 3.2. Potencial formado por dos iones.

y sus funciones de estado variarán al interactuar con el otro. Ahora, sean estas funciones para cada átomo como las que se muestran en la Figura 3.3.

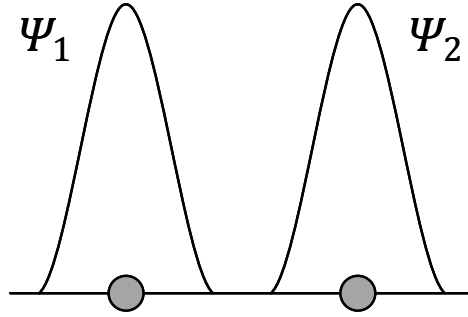


Figura 3.3. Funciones de onda para dos átomos aislados

La función de onda de un electrón que tiene igual probabilidad de encontrarse en cualquiera de los dos átomos puede ser una combinación lineal de las funciones Ψ_1 y Ψ_2 , es decir, una función de onda simétrica $\Psi_s = \Psi_1 + \Psi_2$ como también una antisimétrica $\Psi_a = \Psi_1 - \Psi_2$. Cuando la distancia entre los átomos es grande (del orden de los cm), las densidades de probabilidad de las dos funciones son muy parecidas. Es decir $|\Psi_s|^2 \approx |\Psi_a|^2$ como se muestra en la Figura 3.4.

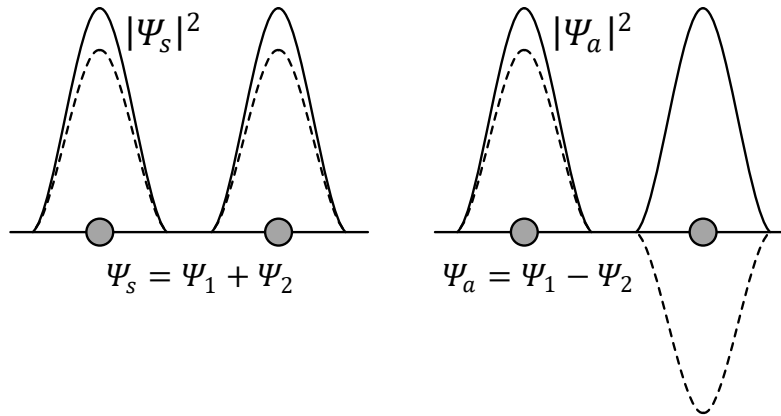


Figura 3.4. Densidad de probabilidad (líneas continuas) de las funciones de onda simétrica y antisimétrica para dos átomos alejados una distancia del orden de los cm (líneas punteadas).

Cuando la distancia entre los átomos disminuye hasta llegar a ser del orden de 1 \AA , las funciones de onda Ψ_1 y Ψ_2 se superponen, entonces, para la función de onda simétrica habrá mayor probabilidad de encontrar el electrón entre los átomos, como se observa en la Figura 3.5 (a). De la

misma manera, para la función de onda antisimétrica, la probabilidad de encontrarlo entre los átomos es menor (Figura 3.5 (b)), por lo que las energías asociadas a cada función también son diferentes, es decir, Ψ_s tiene menor energía que Ψ_a . En conclusión, cuando los dos átomos están cerca, por cada nivel de energía atómico obtenemos dos niveles de energía.

Se puede realizar este mismo análisis para tres átomos, y se obtendrán tres niveles de energía por un nivel de energía en un solo átomo. Lo mismo para cuatro, y así sucesivamente.

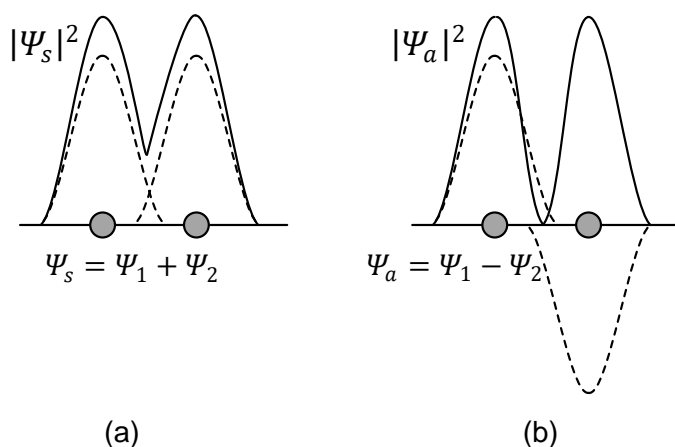


Figura 3.5 . Densidad de probabilidad (líneas continuas) de las funciones de onda simétrica y antisimétrica para dos átomos alejados una distancia del orden de los Å (líneas punteadas).

Entonces, para un sólido de N átomos se obtendrán N niveles de energía muy cercanos por cada nivel atómico, es decir, N valores permitidos por un nivel atómico, en concordancia con las condiciones límites de Born Von Karman. Ahora, la diferencia entre niveles de energía consecutivos disminuye cuando N aumenta, como N es del orden del número de Avogadro esta diferencia es insignificante ($\sim 10^{-23} eV$) formando una banda de energía. En general, para un nivel atómico s se obtendrá una banda s , para los tres niveles degenerados p se tienen tres bandas p y así para todos los niveles del átomo, como se muestra en la Figura 3.6.

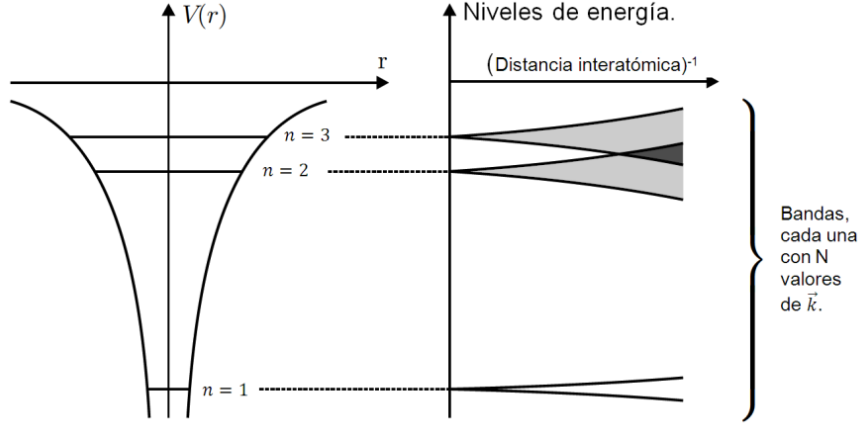


Figura 3.6. (a) Representación esquemática de los niveles electrónicos no degenerados en un potencial atómico. (b) Los niveles de energía para N átomos en un arreglo periódico, representados gráficamente como una función de la inversa de la distancia interatómica.

En conclusión, a medida que la distancia interatómica disminuye los átomos empiezan a interactuar y las funciones de onda atómica se superponen o solapan. En la formulación de este modelo se supone que dicha superposición es pequeña pero no necesariamente cero.

3.2 FORMULACIÓN GENERAL.

En todos los métodos de la teoría de bandas, se busca resolver la ecuación de Schrödinger del cristal (3.15), cuyo hamiltoniano es:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \quad (4.1)$$

donde $U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{R})$ es el potencial periódico del cristal y \vec{R} es un vector de la red directa. Se asume, que en la vecindad de cada punto de red, el hamiltoniano del cristal se aproxima al hamiltoniano H_{at} de cada átomo, que está dado por:

$$H_{at} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U_{at}(\vec{r}) \quad (4.2)$$

donde $U_{at}(\vec{r})$ es el potencial atómico. Entonces para un átomo cuya posición es un punto de red, que se considera como origen, tenemos:

$$H_{at}\psi_n = E_n\psi_n \quad (4.3)$$

donde E_n es la energía total del electrón, ψ_n es la función de onda correspondiente al nivel E_n . Si se resta la ecuación (4.2) de la ecuación (4.1):

$$\begin{aligned} H - H_{at} &= U(\vec{r}) - U_{at}(\vec{r}) \\ H &= H_{at} + \Delta U(\vec{r}) \end{aligned} \quad (4.4)$$

se obtiene que el hamiltoniano del cristal es la suma del hamiltoniano atómico y el término $\Delta U(\vec{r}) = U(\vec{r}) - U_{at}(\vec{r})$, que contiene todas las correcciones al potencial atómico para producir el potencial periódico del cristal, es decir, contiene la contribución de los potenciales del resto de átomos, y se puede utilizar la teoría de perturbaciones al momento de analizar la ecuación de Schrödinger designando a $\Delta U(\vec{r})$ como la energía de perturbación al electrón del átomo aislado.

Por otra parte, como la función $\psi_n(\vec{r})$ es una función de onda atómica, debe ser pequeña cuando \vec{r} exceda el orden de la constante de red, a esto se le denomina rango de ψ_n .

A menos que \vec{r} exceda la constante de red, la función de onda atómica $\psi_n(\vec{r})$ es una buena aproximación a una función de onda de estado estacionario total del cristal, con valor propio E_n , entonces las funciones $\psi_n(\vec{r} - \vec{R})$ para todo \vec{R} en la red de Bravais también lo son.

Si $\Delta U(\vec{r})$ se anula y $\psi_n(\vec{r})$ no, la función $\psi_n(\vec{r})$ satisface la ecuación (4.4), entonces cada nivel atómico $\psi_n(\vec{r})$ daría N niveles en el potencial periódico con funciones de onda $\psi_n(\vec{r} - \vec{R})$ para cada punto de red, como se mencionó en la Secc. 3.5, es decir, combinaciones lineales de la forma:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} \psi_n(\vec{r} - \vec{R}) \quad (4.5)$$

Debido a que tratamos con un cristal periódico, en el que el potencial es también periódico, la ecuación (4.5) debería satisfacer el teorema de Bloch (3.18) pero, sin embargo, no lo hace. Para remediar esto le multiplicamos un factor $e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}$ donde \vec{k} varía a través de los N valores permitidos en la primera zona de Brillouin consistentes con las condiciones límites de Born von Karman, es decir, las N combinaciones lineales requeridas son:

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \psi_n(\vec{r} - \vec{R}) \quad (4.6)$$

Entonces, el Hamiltoniano del cristal tiene funciones propias aproximadas de la forma (4.6) y valores propios de energía E_n . Sin embargo, al ser éstas funciones de onda aproximadas a las funciones de onda atómicas E_n no dependen del vector de onda \vec{k} por lo que sería necesario reformular la hipótesis.

Una hipótesis más real es asumir que $\Delta U(\vec{r})$ es apreciable, mientras $\psi_n(\vec{r})$ sea pequeño pero no exactamente cero. Cuando esto sucede las funciones de onda para el cristal tendrán la misma forma de las N combinaciones lineales dadas por la ecuación (4.6), según:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \phi(\vec{r} - \vec{R}) \quad (4.7)$$

donde la función $\phi(\vec{r})$ no es necesariamente una función de onda de estado estacionario exacta, sino que debe ser una combinación lineal de funciones de onda atómica localizadas o de funciones con la que ψ_n es degenerada, es decir:

$$\phi(\vec{r}) = \sum_n b_n \psi_n(\vec{r}) \quad (4.8)$$

Debido a esta aproximación, a este método se le denomina método de *combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO)*.

Utilizando la ecuación (4.4) del Hamiltoniano del cristal y la ecuación (4.7) se obtienen los niveles de energía de los electrones de todo el cristal, entonces reemplazando:

$$H\psi(\vec{r}) = (H_{at} + \Delta U(\vec{r}))\psi(\vec{r}) = \mathcal{E}(\vec{k})\psi(\vec{r}) \quad (4.9)$$

multiplicando por la función de onda atómica $\psi_m^*(\vec{r})$ e integrando sobre todo \vec{r} se tiene:

$$\int \psi_m^*(\vec{r}) H_{at} \psi(\vec{r}) d^3\vec{r} + \int \psi_m^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d^3\vec{r} = \int \psi_m^*(\vec{r}) \mathcal{E}(\vec{k}) \psi(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (4.10)$$

Luego de la definición de operadores hermitianos tenemos:

$$\int \psi_m^*(\vec{r}) H_{at} \psi(\vec{r}) d^3\vec{r} = \int (H_{at} \psi_m(\vec{r}))^* \psi(\vec{r}) d^3\vec{r} = E_m \int \psi_m^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (4.11)$$

y después, reemplazando (4.11) en (4.10), obtenemos:

$$(\mathcal{E}(\vec{k}) - E_m) \int \psi_m^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d^3\vec{r} = \int \psi_m^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (4.12)$$

Ahora, utilizando (4.7) y (4.8) en (4.12) además de la ortonormalidad de las funciones de onda atómica:

$$\int \psi_m^*(\vec{r}) \psi_n(\vec{r}) d^3\vec{r} = \delta_{mn}$$

se llega a la ecuación:

$$\begin{aligned} (\mathcal{E}(\vec{k}) - E_m) b_m &= -(\mathcal{E}(\vec{k}) - E_m) \sum_n \left(\int \sum_{\vec{R} \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_m^*(\vec{r}) \psi_n(\vec{r} - \vec{R}) d^3\vec{r} \right) b_n \\ &+ \sum_n \left(\int \psi_m^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \psi_n(\vec{r}) d^3\vec{r} \right) b_n \\ &+ \sum_n \left(\sum_{\vec{R} \neq 0} \int e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_m^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \psi_n(\vec{r} - \vec{R}) d^3\vec{r} \right) b_n \end{aligned} \quad (4.13)$$

que expresa los diferentes valores propios de energía de los electrones del cristal dependientes del vector de onda permitido \vec{k} .

3.3 INTEGRALES DE SOLAPAMIENTO.

Observando el segundo miembro de la ecuación (4.13), contiene integrales de la forma:

$$\int \psi_m^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \psi_n(\vec{r} - \vec{R}) d^3\vec{r} \quad (4.14)$$

que se las conoce como *integrales de solapamiento* y son pequeñas comparadas con la unidad (debido a que se asumió que las superposiciones o solapamiento de las funciones de onda deberían de serlo).

Estimando el valor de del segundo miembro de la ecuación (4.13), se observa que el primer término es pequeño. El segundo término también lo es, porque las funciones de onda atómica se vuelven pequeñas a distancias lo suficientemente grandes cuando el potencial periódico difiere considerablemente del atómico. El tercer término también es pequeño ya que contiene el producto de dos funciones de onda atómica en centros diferentes. Por lo tanto, se llega a la conclusión de que el primer miembro de la ecuación (4.13) es pequeño y el valor de $\mathcal{E}(\vec{k})$ es cercano a un nivel de energía atómico E_m .

Las integrales de solapamiento pueden ser expresado en términos de un pequeño número de parámetros independientes, que se evalúan o bien analíticamente, o numéricamente, o semi empíricamente. En la Tabla 4.1 se muestra la expresión de las integrales de dos centros que involucran orbitales atómicos de tipo *s* y *p*. Las integrales que involucran orbitales atómicos tipo *d* y *f* se muestran en [9].

Tabla 3.1. Expresión de las integrales de solapamiento de dos centros con orbitales atómicos $\phi_n(\vec{r})$ y $\psi_m(\vec{r} - \vec{R})$ del tipo s, p_x, p_y, p_z . Los términos l_x, l_y y l_z son los cosenos directores de \vec{R} . El resto de expresiones de interés se obtienen mediante permutaciones cíclicas de los índices x, y, z.

$$\begin{aligned}
 \int \psi_s^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \psi_s(\vec{r} - \vec{R}) d^3\vec{r} &= V(ss\sigma) \\
 \int \psi_s^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \psi_x(\vec{r} - \vec{R}) d^3\vec{r} &= l_x V(sp\sigma) \\
 \int \psi_x^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \psi_x(\vec{r} - \vec{R}) d^3\vec{r} &= l_x^2 V(pp\sigma) + (1 - l_x^2) V(pp\pi) \\
 \int \psi_x^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \psi_y(\vec{r} - \vec{R}) d^3\vec{r} &= l_x l_y [V(pp\sigma) - V(pp\pi)] \\
 \int \psi_x^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \psi_z(\vec{r} - \vec{R}) d^3\vec{r} &= l_x l_z [V(pp\sigma) - V(pp\pi)]
 \end{aligned}$$

De la tabla, s y p especifican el momento angular de los orbitales involucrados, mientras que σ y π representan el tipo de enlace que forman con otros átomos, es decir, σ representa a los orbitales que forman un enlace frontal, mientras que π representa a los orbitales que forman un enlace paralelo. Como se muestra en la Figura 3.7 [3].

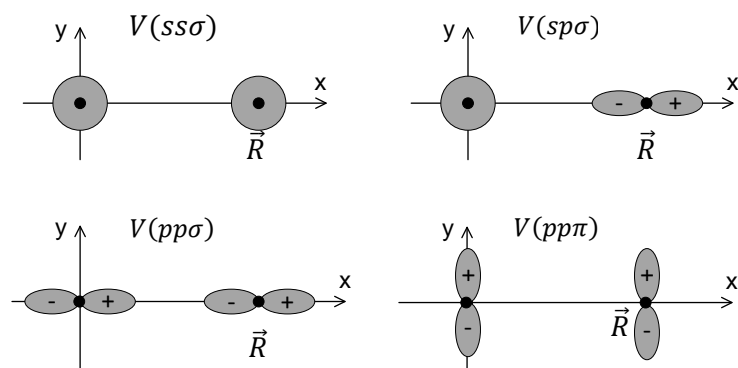


Figura 3.7 . Representación esquemática de los parámetros $V(ss\sigma)$, $V(pp\sigma)$ y $V(pp\pi)$ de las integrales independientes de solapamiento. Un centro se toma en el origen y el otro centro se toma en \vec{R} en la dirección x.

4. BANDAS P EN UN CRISTAL FCC.

Como primer paso, para obtener las bandas de energía de cualquier sólido con el modelo Tight – Binding, se debe aproximar la función de onda del cristal, dada por la ecuación (4.7), que es una combinación lineal de las funciones ϕ y que a su vez es una combinación lineal de orbitales atómicos de la forma:

$$\phi(\vec{r}) = \sum_n b_n \psi_n(\vec{r})$$

donde n se deja correr sobre las funciones $\psi_n(\vec{r})$ cuyos valores de energía son cercanos o degenerados a un determinado nivel que se esté interesado estudiar. Para obtener las bandas p , la función $\phi(\vec{r})$ más conveniente para cristales cúbicos es una combinación lineal de las funciones de los tres orbitales p , es decir p_x, p_y, p_z que se definirán por:

$$\psi_x(\vec{r}) = x\phi(r), \quad \psi_y(\vec{r}) = y\phi(r), \quad \psi_z(\vec{r}) = z\phi(r), \quad (5.1)$$

donde la función $\phi(r)$ depende únicamente del módulo del vector \vec{r} y sólo los coeficientes b_n correspondientes a los tres niveles degenerados son diferentes de cero. Reemplazando (5.1) en la ecuación (4.13), se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} (\mathcal{E}(\vec{k}) - E_p) b_x &= -(\mathcal{E}(\vec{k}) - E_p) \sum_n \left(\sum_{\vec{R} \neq 0} \int e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_x^*(\vec{r}) \psi_n(\vec{r} - \vec{R}) d^3\vec{r} \right) b_n \\ &+ \sum_n \left(\int \psi_x^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \psi_n(\vec{r}) d^3\vec{r} \right) b_n + \sum_n \left(\sum_{\vec{R} \neq 0} \int e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_x^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \psi_n(\vec{r} - \vec{R}) d^3\vec{r} \right) b_n \\ (\mathcal{E}(\vec{k}) - E_p) b_y &= -(\mathcal{E}(\vec{k}) - E_p) \sum_n \left(\sum_{\vec{R} \neq 0} \int e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_y^*(\vec{r}) \psi_n(\vec{r} - \vec{R}) d^3\vec{r} \right) b_n \\ &+ \sum_n \left(\int \psi_y^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \psi_n(\vec{r}) d^3\vec{r} \right) b_n + \sum_n \left(\sum_{\vec{R} \neq 0} \int e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_y^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \psi_n(\vec{r} - \vec{R}) d^3\vec{r} \right) b_n \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(\mathcal{E}(\vec{k}) - E_p)b_z = & -(\mathcal{E}(\vec{k}) - E_p) \sum_n \left(\sum_{\vec{R} \neq 0} \int e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_z^*(\vec{r}) \psi_n(\vec{r} - \vec{R}) d^3\vec{r} \right) b_n \\
& + \sum_n \left(\int \psi_z^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \psi_n(\vec{r}) d^3\vec{r} \right) b_n + \sum_n \left(\sum_{\vec{R} \neq 0} \int e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_z^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \psi_n(\vec{r} - \vec{R}) d^3\vec{r} \right) b_n
\end{aligned}$$

Ahora, dejando correr la suma de n de cada ecuación sobre los tres niveles degenerados, y despreciando el primer término del segundo miembro de cada ecuación (que es dos órdenes más pequeño que los demás) se obtiene un sistema de tres ecuaciones con tres variables (b_x, b_y, b_z) de la forma:

$$\begin{aligned}
[(\mathcal{E}(\vec{k}) - E_p) + \beta_{xx} + \bar{\gamma}_{xx}(\vec{k})]b_x + [\beta_{xy} + \bar{\gamma}_{xy}(\vec{k})]b_y + [\beta_{xz} + \bar{\gamma}_{xz}(\vec{k})]b_z &= 0 \\
[\beta_{yx} + \bar{\gamma}_{yx}(\vec{k})]b_x + [(\mathcal{E}(\vec{k}) - E_p) + \beta_{yy} + \bar{\gamma}_{yy}(\vec{k})]b_y + [\beta_{yz} + \bar{\gamma}_{yz}(\vec{k})]b_z &= 0 \quad (5.2) \\
[\beta_{zx} + \bar{\gamma}_{zx}(\vec{k})]b_x + [\beta_{zy} + \bar{\gamma}_{zy}(\vec{k})]b_y + [(\mathcal{E}(\vec{k}) - E_p) + \beta_{zz} + \bar{\gamma}_{zz}(\vec{k})]b_z &= 0
\end{aligned}$$

donde:

$$\bar{\gamma}_{ij}(\vec{k}) = \sum_{\vec{R} \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \gamma_{ij}(\vec{R}), \quad (5.3a)$$

$$\gamma_{ij}(\vec{R}) = - \int \psi_i^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \psi_j(\vec{r} - \vec{R}) d^3\vec{r}, \quad (5.3b)$$

$$\beta_{ij} = \gamma_{ij}(\vec{R} = 0) = - \int \psi_i^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) d^3\vec{r}, \quad (5.3c)$$

$$\forall i, j = x, y, z$$

Para que el sistema de ecuaciones (4.2) tenga solución no nula, el determinante que forman sus coeficientes debe de ser cero, es decir:

$$\begin{vmatrix} (\varepsilon(\vec{k}) - E_p) + \beta_{xx} + \bar{\gamma}_{xx}(\vec{k}) & \beta_{xy} + \bar{\gamma}_{xy}(\vec{k}) & \beta_{xz} + \bar{\gamma}_{xz}(\vec{k}) \\ \beta_{yx} + \bar{\gamma}_{yx}(\vec{k}) & (\varepsilon(\vec{k}) - E_p) + \beta_{yy} + \bar{\gamma}_{yy}(\vec{k}) & \beta_{yz} + \bar{\gamma}_{yz}(\vec{k}) \\ \beta_{zx} + \bar{\gamma}_{zx}(\vec{k}) & \beta_{zy} + \bar{\gamma}_{zy}(\vec{k}) & (\varepsilon(\vec{k}) - E_p) + \beta_{zz} + \bar{\gamma}_{zz}(\vec{k}) \end{vmatrix} = 0 \quad (5.4)$$

Luego, resolviendo este determinante para una red cristalina determinada, se obtienen las bandas de energía p en donde los términos β_{ij} , $\bar{\gamma}_{ij}(\vec{k})$, $\gamma_{ij}(\vec{R})$, son parámetros dependientes del tipo de red. En este caso se van a obtener para una red de Bravais FCC.

Se iniciará los cálculos con los parámetros β_{ij} de la ecuación (5.4). Reemplazando las ecuaciones (5.1) en la ecuación (5.3c) se obtiene:

$$\begin{aligned} \beta_{xx} &= - \int x^2 |\phi(r)|^2 \Delta U(\vec{r}) d^3 \vec{r}, \\ \beta_{yy} &= - \int y^2 |\phi(r)|^2 \Delta U(\vec{r}) d^3 \vec{r}, \\ \beta_{zz} &= - \int z^2 |\phi(r)|^2 \Delta U(\vec{r}) d^3 \vec{r}, \\ \beta_{xy} &= \beta_{yx} = - \int xy |\phi(r)|^2 \Delta U(\vec{r}) d^3 \vec{r}, \\ \beta_{xz} &= \beta_{zx} = - \int xz |\phi(r)|^2 \Delta U(\vec{r}) d^3 \vec{r}, \\ \beta_{yz} &= \beta_{zy} = - \int yz |\phi(r)|^2 \Delta U(\vec{r}) d^3 \vec{r}, \end{aligned} \quad (5. a)$$

Por simetría de la red FCC, y para toda red con simetría cúbica, todos estos términos deben ser invariantes ante una rotación de coordenadas en un ángulo múltiplo entero de $\pi/2$ con respecto a cualquier eje coordenado . Se demuestra sencillamente que:

$$\left. \begin{aligned} \beta_{xx} &= \beta_{yy} = \beta_{zz} = \beta \\ \beta_{xy} &= \beta_{yx} = \beta_{xz} = \beta_{zx} = \beta_{yz} = \beta_{zy} = 0 \end{aligned} \right\} \quad (5.5)$$

Se observa de la ecuación (5.3a) que los términos $\bar{\gamma}_{ij}(\vec{k})$ contienen una sumatoria sobre todos los vectores \vec{R} de la red de Bravais. Efectuarla sería casi imposible, entonces, aprovechando que la extensión espacial de las funciones de onda atómica es pequeña, se asume que la sumatoria es sobre los vectores \vec{R} correspondientes a los vecinos más cercanos, cuya cantidad está dada por el número de coordinación de la respectiva red de Bravais (Sección 2.1.4). En una red cúbica de caras centradas (FCC) un punto cualquiera tiene 12 vecinos más cercanos, cuyos vectores de posición están dados por:

$$\begin{aligned}
\vec{R}_1 &= \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y}) & \vec{R}_5 &= \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{z}) & \vec{R}_9 &= \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z}) \\
\vec{R}_2 &= \frac{a}{2}(-\hat{x} + \hat{y}) & \vec{R}_6 &= \frac{a}{2}(-\hat{x} + \hat{z}) & \vec{R}_{10} &= \frac{a}{2}(-\hat{y} + \hat{z}) \\
\vec{R}_3 &= \frac{a}{2}(\hat{x} - \hat{y}) & \vec{R}_7 &= \frac{a}{2}(\hat{x} - \hat{z}) & \vec{R}_{11} &= \frac{a}{2}(\hat{y} - \hat{z}) \\
\vec{R}_4 &= \frac{a}{2}(-\hat{x} - \hat{y}) & \vec{R}_8 &= \frac{a}{2}(-\hat{x} - \hat{z}) & \vec{R}_{12} &= \frac{a}{2}(-\hat{y} - \hat{z})
\end{aligned} \tag{5.6}$$

Reemplazando éstos en el término $\bar{\gamma}_{xx}(\vec{k})$ y utilizando las ecuaciones (5.3a) y (5.3b), se obtiene:

$$\begin{aligned}
\bar{\gamma}_{xx}(\vec{k}) &= - \sum_{\vec{R} \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \int x \phi(r) \Delta U(\vec{r}) (x - R_x) \phi(|\vec{r} - \vec{R}|) d^3 \vec{r} = \\
&= - \exp \left[i \left(\frac{ak_x}{2} + \frac{ak_y}{2} \right) \right] \int x \phi(r) \Delta U(\vec{r}) \left(x - \frac{a}{2} \right) \phi \left(\sqrt{\left(x - \frac{a}{2} \right)^2 + \left(y - \frac{a}{2} \right)^2 + z^2} \right) d^3 \vec{r} \\
&= - \exp \left[i \left(-\frac{ak_x}{2} + \frac{ak_y}{2} \right) \right] \int x \phi(r) \Delta U(\vec{r}) \left(x + \frac{a}{2} \right) \phi \left(\sqrt{\left(x + \frac{a}{2} \right)^2 + \left(y - \frac{a}{2} \right)^2 + z^2} \right) d^3 \vec{r} \\
&= - \exp \left[i \left(\frac{ak_x}{2} - \frac{ak_y}{2} \right) \right] \int x \phi(r) \Delta U(\vec{r}) \left(x - \frac{a}{2} \right) \phi \left(\sqrt{\left(x - \frac{a}{2} \right)^2 + \left(y + \frac{a}{2} \right)^2 + z^2} \right) d^3 \vec{r}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -\exp \left[i \left(-\frac{ak_x}{2} - \frac{ak_y}{2} \right) \right] \int x \phi(r) \Delta U(\vec{r}) \left(x + \frac{a}{2} \right) \phi \left(\sqrt{\left(x + \frac{a}{2} \right)^2 + \left(y + \frac{a}{2} \right)^2 + z^2} \right) d^3 \vec{r} \\
& -\exp \left[i \left(\frac{ak_x}{2} + \frac{ak_z}{2} \right) \right] \int x \phi(r) \Delta U(\vec{r}) \left(x - \frac{a}{2} \right) \phi \left(\sqrt{\left(x - \frac{a}{2} \right)^2 + y^2 + \left(z - \frac{a}{2} \right)^2} \right) d^3 \vec{r} \\
& -\exp \left[i \left(-\frac{ak_x}{2} + \frac{ak_z}{2} \right) \right] \int x \phi(r) \Delta U(\vec{r}) \left(x + \frac{a}{2} \right) \phi \left(\sqrt{\left(x + \frac{a}{2} \right)^2 + y^2 + \left(z - \frac{a}{2} \right)^2} \right) d^3 \vec{r} \\
& -\exp \left[i \left(\frac{ak_x}{2} - \frac{ak_z}{2} \right) \right] \int x \phi(r) \Delta U(\vec{r}) \left(x - \frac{a}{2} \right) \phi \left(\sqrt{\left(x - \frac{a}{2} \right)^2 + y^2 + \left(z + \frac{a}{2} \right)^2} \right) d^3 \vec{r} \\
& -\exp \left[i \left(-\frac{ak_x}{2} - \frac{ak_z}{2} \right) \right] \int x \phi(r) \Delta U(\vec{r}) \left(x - \frac{a}{2} \right) \phi \left(\sqrt{\left(x + \frac{a}{2} \right)^2 + y^2 + \left(z + \frac{a}{2} \right)^2} \right) d^3 \vec{r} \\
& -\exp \left[i \left(\frac{ak_y}{2} + \frac{ak_z}{2} \right) \right] \int x^2 \phi(r) \Delta U(\vec{r}) \phi \left(\sqrt{x^2 + \left(y - \frac{a}{2} \right)^2 + \left(z - \frac{a}{2} \right)^2} \right) d^3 \vec{r} \\
& -\exp \left[i \left(-\frac{ak_y}{2} + \frac{ak_z}{2} \right) \right] \int x^2 \phi(r) \Delta U(\vec{r}) \phi \left(\sqrt{x^2 + \left(y + \frac{a}{2} \right)^2 + \left(z - \frac{a}{2} \right)^2} \right) d^3 \vec{r} \\
& -\exp \left[i \left(\frac{ak_y}{2} - \frac{ak_z}{2} \right) \right] \int x^2 \phi(r) \Delta U(\vec{r}) \phi \left(\sqrt{x^2 + \left(y - \frac{a}{2} \right)^2 + \left(z + \frac{a}{2} \right)^2} \right) d^3 \vec{r} \\
& -\exp \left[i \left(-\frac{ak_y}{2} - \frac{ak_z}{2} \right) \right] \int x^2 \phi(r) \Delta U(\vec{r}) \phi \left(\sqrt{x^2 + \left(y + \frac{a}{2} \right)^2 + \left(z + \frac{a}{2} \right)^2} \right) d^3 \vec{r} \tag{5.7}
\end{aligned}$$

A simple vista se observa que las primeras ocho integrales de la ecuación anterior tienen la misma forma y solo difieren en alguna que otra variable (sea x , y ó z), de manera similar a lo que se hizo para los términos β_{ij} . Se puede demostrar mediante rotaciones de múltiplos enteros de $\pi/2$

con respecto a cualquiera de los tres ejes coordenados, que éstas son iguales, y se puede demostrar lo mismo para las cuatro integrales restantes.

Si llamamos a los términos, con la finalidad de no escribir toda la expresión y considerando cálculos que se realizarán más adelante, de la siguiente manera:

$$\gamma_1 = - \int x \left(y - \frac{a}{2} \right) \phi(r) \Delta U(\vec{r}) \phi \left(\sqrt{\left(x - \frac{a}{2} \right)^2 + \left(y - \frac{a}{2} \right)^2 + z^2} \right) d^3 \vec{r} \quad (5.8a)$$

$$\gamma_2 = - \int x \left(x - \frac{a}{2} \right) \phi(r) \Delta U(\vec{r}) \phi \left(\sqrt{\left(x - \frac{a}{2} \right)^2 + \left(y - \frac{a}{2} \right)^2 + z^2} \right) d^3 \vec{r} \quad (5.8b)$$

$$\gamma_0 = - \int \left[x^2 - y \left(y - \frac{a}{2} \right) \right] \phi(r) \Delta U(\vec{r}) \phi \left(\sqrt{x^2 + \left(y - \frac{a}{2} \right)^2 + \left(z - \frac{a}{2} \right)^2} \right) d^3 \vec{r} \quad (5.8c)$$

reemplazando las ecuaciones anteriores en la expresión (5.7) se obtiene de una ecuación reducida, de la forma:

$$\begin{aligned} \bar{\gamma}_{xx}(\vec{k}) = & \gamma_2 \left\{ \exp \left[i \left(\frac{ak_x}{2} + \frac{ak_y}{2} \right) \right] + \exp \left[i \left(-\frac{ak_x}{2} + \frac{ak_y}{2} \right) \right] + \exp \left[i \left(\frac{ak_x}{2} - \frac{ak_y}{2} \right) \right] \right. \\ & + \exp \left[i \left(-\frac{ak_x}{2} - \frac{ak_y}{2} \right) \right] + \exp \left[i \left(\frac{ak_x}{2} + \frac{ak_z}{2} \right) \right] + \exp \left[i \left(-\frac{ak_x}{2} + \frac{ak_z}{2} \right) \right] \\ & \left. + \exp \left[i \left(\frac{ak_x}{2} - \frac{ak_z}{2} \right) \right] + \exp \left[i \left(-\frac{ak_x}{2} - \frac{ak_z}{2} \right) \right] \right\} \\ & + (\gamma_0 + \gamma_2) \left\{ \exp \left[i \left(\frac{ak_y}{2} + \frac{ak_z}{2} \right) \right] + \exp \left[i \left(-\frac{ak_y}{2} + \frac{ak_z}{2} \right) \right] + \exp \left[i \left(\frac{ak_y}{2} - \frac{ak_z}{2} \right) \right] \right. \\ & \left. + \exp \left[i \left(-\frac{ak_y}{2} - \frac{ak_z}{2} \right) \right] \right\} \end{aligned} \quad (5.9)$$

y factorizando:

$$\begin{aligned}
\bar{\gamma}_{xx}(\vec{k}) = & \gamma_2 \left\{ e^{i(ak_y/2)} \left(e^{i(\frac{ak_x}{2})} + e^{-i(\frac{ak_x}{2})} \right) + e^{-i(ak_y/2)} \left(e^{i(\frac{ak_x}{2})} + e^{-i(\frac{ak_x}{2})} \right) \right. \\
& + e^{i(ak_x/2)} \left(e^{i(\frac{ak_z}{2})} + e^{-i(\frac{ak_z}{2})} \right) + e^{-i(ak_x/2)} \left(e^{i(\frac{ak_z}{2})} + e^{-i(\frac{ak_z}{2})} \right) \left. \right\} \\
& + (\gamma_0 + \gamma_2) \left\{ e^{i(ak_z/2)} \left(e^{i(\frac{ak_y}{2})} + e^{-i(\frac{ak_y}{2})} \right) + e^{-i(ak_z/2)} \left(e^{i(\frac{ak_y}{2})} + e^{-i(\frac{ak_y}{2})} \right) \right\} \quad (5.10)
\end{aligned}$$

Utilizando el hecho de que, mediante la fórmula de Euler $e^{i\theta} = \cos\theta + i\sin\theta$, las funciones trigonométricas $\sin\theta$ y $\cos\theta$ se pueden escribir:

$$\cos\theta = \frac{e^{i\theta} + e^{-i\theta}}{2}, \quad \sin\theta = \frac{e^{i\theta} - e^{-i\theta}}{2i} \quad (5.11)$$

entonces se obtiene:

$$\begin{aligned}
\bar{\gamma}_{xx}(\vec{k}) = & 4\gamma_2 \left[\cos\left(\frac{ak_x}{2}\right) \cos\left(\frac{ak_y}{2}\right) + \cos\left(\frac{ak_x}{2}\right) \cos\left(\frac{ak_z}{2}\right) + \cos\left(\frac{ak_y}{2}\right) \cos\left(\frac{ak_z}{2}\right) \right] \\
& + 4\gamma_0 \left[\cos\left(\frac{ak_y}{2}\right) \cos\left(\frac{ak_z}{2}\right) \right] \quad (5.12)
\end{aligned}$$

Para los términos $\bar{\gamma}_{yy}(\vec{k})$ y $\bar{\gamma}_{zz}(\vec{k})$ el procedimiento es el mismo, y siguiendo los pasos anteriores, se encuentra:

$$\begin{aligned}
\bar{\gamma}_{yy}(\vec{k}) = & 4\gamma_2 \left[\cos\left(\frac{ak_x}{2}\right) \cos\left(\frac{ak_y}{2}\right) + \cos\left(\frac{ak_x}{2}\right) \cos\left(\frac{ak_z}{2}\right) + \cos\left(\frac{ak_y}{2}\right) \cos\left(\frac{ak_z}{2}\right) \right] \\
& + 4\gamma_0 \left[\cos\left(\frac{ak_x}{2}\right) \cos\left(\frac{ak_z}{2}\right) \right] \quad (5.13)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\bar{\gamma}_{zz}(\vec{k}) = & 4\gamma_2 \left[\cos\left(\frac{ak_x}{2}\right) \cos\left(\frac{ak_y}{2}\right) + \cos\left(\frac{ak_x}{2}\right) \cos\left(\frac{ak_z}{2}\right) + \cos\left(\frac{ak_y}{2}\right) \cos\left(\frac{ak_z}{2}\right) \right] \\
& + 4\gamma_0 \left[\cos\left(\frac{ak_x}{2}\right) \cos\left(\frac{ak_y}{2}\right) \right] \quad (5.14)
\end{aligned}$$

Debido a que las funciones ψ_i en los términos $\bar{\gamma}_{ij}(\vec{k})$ se multiplican, los valores de i y j se pueden intercambiar sin modificarlo, entonces se puede demostrar para los $\bar{\gamma}_{ij}$ restantes:

$$\bar{\gamma}_{xy}(\vec{k}) = \bar{\gamma}_{yx}(\vec{k}); \bar{\gamma}_{xz}(\vec{k}) = \bar{\gamma}_{zx}(\vec{k}); \bar{\gamma}_{yz}(\vec{k}) = \bar{\gamma}_{zy}(\vec{k}) \quad (5.15)$$

Reemplazando los valores de los vectores (5.6) en (5.3a) y (5.3b) para el valor de $\bar{\gamma}_{xy}$:

$$\begin{aligned} \bar{\gamma}_{xy}(\vec{k}) = \bar{\gamma}_{yx}(\vec{k}) = & - \sum_{\vec{R} \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \int x \phi(r) \Delta U(\vec{r}) (y - R_y) \phi(\vec{r} - \vec{R}) d^3 \vec{r} = \\ & - \exp \left[i \left(\frac{ak_x}{2} + \frac{ak_y}{2} \right) \right] \int x \phi(r) \Delta U(\vec{r}) \left(y - \frac{a}{2} \right) \phi \left(\sqrt{\left(x - \frac{a}{2} \right)^2 + \left(y - \frac{a}{2} \right)^2 + z^2} \right) d^3 \vec{r} \\ & - \exp \left[i \left(-\frac{ak_x}{2} + \frac{ak_y}{2} \right) \right] \int x \phi(r) \Delta U(\vec{r}) \left(y - \frac{a}{2} \right) \phi \left(\sqrt{\left(x + \frac{a}{2} \right)^2 + \left(y - \frac{a}{2} \right)^2 + z^2} \right) d^3 \vec{r} \\ & - \exp \left[i \left(\frac{ak_x}{2} - \frac{ak_y}{2} \right) \right] \int x \phi(r) \Delta U(\vec{r}) \left(y + \frac{a}{2} \right) \phi \left(\sqrt{\left(x - \frac{a}{2} \right)^2 + \left(y + \frac{a}{2} \right)^2 + z^2} \right) d^3 \vec{r} \\ & - \exp \left[i \left(-\frac{ak_x}{2} - \frac{ak_y}{2} \right) \right] \int x \phi(r) \Delta U(\vec{r}) \left(y + \frac{a}{2} \right) \phi \left(\sqrt{\left(x + \frac{a}{2} \right)^2 + \left(y + \frac{a}{2} \right)^2 + z^2} \right) d^3 \vec{r} \\ & - \exp \left[i \left(\frac{ak_x}{2} + \frac{ak_z}{2} \right) \right] \int xy \phi(r) \Delta U(\vec{r}) \phi \left(\sqrt{\left(x - \frac{a}{2} \right)^2 + y^2 + \left(z - \frac{a}{2} \right)^2} \right) d^3 \vec{r} \\ & - \exp \left[i \left(-\frac{ak_x}{2} + \frac{ak_z}{2} \right) \right] \int xy \phi(r) \Delta U(\vec{r}) \phi \left(\sqrt{\left(x + \frac{a}{2} \right)^2 + y^2 + \left(z - \frac{a}{2} \right)^2} \right) d^3 \vec{r} \\ & - \exp \left[i \left(\frac{ak_x}{2} - \frac{ak_z}{2} \right) \right] \int xy \phi(r) \Delta U(\vec{r}) \phi \left(\sqrt{\left(x - \frac{a}{2} \right)^2 + y^2 + \left(z + \frac{a}{2} \right)^2} \right) d^3 \vec{r} \\ & - \exp \left[i \left(-\frac{ak_x}{2} - \frac{ak_z}{2} \right) \right] \int xy \phi(r) \Delta U(\vec{r}) \phi \left(\sqrt{\left(x + \frac{a}{2} \right)^2 + y^2 + \left(z + \frac{a}{2} \right)^2} \right) d^3 \vec{r} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -\exp\left[i\left(\frac{ak_y}{2} + \frac{ak_z}{2}\right)\right] \int x\left(y - \frac{a}{2}\right) \phi(r) \Delta U(\vec{r}) \phi\left(\sqrt{x^2 + \left(y - \frac{a}{2}\right)^2 + \left(z - \frac{a}{2}\right)^2}\right) d^3\vec{r} \\
& -\exp\left[i\left(-\frac{ak_y}{2} + \frac{ak_z}{2}\right)\right] \int x\left(y + \frac{a}{2}\right) \phi(r) \Delta U(\vec{r}) \phi\left(\sqrt{x^2 + \left(y + \frac{a}{2}\right)^2 + \left(z - \frac{a}{2}\right)^2}\right) d^3\vec{r} \\
& -\exp\left[i\left(\frac{ak_y}{2} - \frac{ak_z}{2}\right)\right] \int x\left(y - \frac{a}{2}\right) \phi(r) \Delta U(\vec{r}) \phi\left(\sqrt{x^2 + \left(y - \frac{a}{2}\right)^2 + \left(z + \frac{a}{2}\right)^2}\right) d^3\vec{r} \\
& -\exp\left[i\left(-\frac{ak_y}{2} - \frac{ak_z}{2}\right)\right] \int x\left(y + \frac{a}{2}\right) \phi(r) \Delta U(\vec{r}) \phi\left(\sqrt{x^2 + \left(y + \frac{a}{2}\right)^2 + \left(z + \frac{a}{2}\right)^2}\right) d^3\vec{r} \quad (5.16)
\end{aligned}$$

La primera integral es γ_1 que se definió anteriormente (ecuación (5.8a)). Mediante rotaciones se puede demostrar que las cuatro primeras integrales son iguales, lo mismo con las cuatro siguientes y las cuatro finales, es decir, tres grupos de cuatro integrales cada uno, definimos entonces:

$$\gamma_3 = - \int xy \phi(r) \Delta U(\vec{r}) \phi\left(\sqrt{\left(x - \frac{a}{2}\right)^2 + y^2 + \left(z - \frac{a}{2}\right)^2}\right) d^3\vec{r}; \quad (5.17a)$$

$$\gamma_4 = - \int x\left(y - \frac{a}{2}\right) \phi(r) \Delta U(\vec{r}) \phi\left(\sqrt{x^2 + \left(y - \frac{a}{2}\right)^2 + \left(z - \frac{a}{2}\right)^2}\right) d^3\vec{r} \quad (5.17.b)$$

Reemplazando en la ecuación (5.16) y reduciendo por utilización de la fórmula de Euler:

$$\begin{aligned}
\bar{\gamma}_{xy}(\vec{k}) &= \bar{\gamma}_{yx}(\vec{k}) = \\
& -4\gamma_1 \sin\left(\frac{ak_x}{2}\right) \sin\left(\frac{ak_y}{2}\right) + 4i \left[\gamma_3 \cos\left(\frac{ak_x}{2}\right) \cos\left(\frac{ak_z}{2}\right) + \gamma_4 \cos\left(\frac{ak_y}{2}\right) \cos\left(\frac{ak_z}{2}\right) \right] \quad (5.18)
\end{aligned}$$

Ahora, tomando sólo la parte real:

$$\bar{\gamma}_{xy}(\vec{k}) = \bar{\gamma}_{yx}(\vec{k}) = -4\gamma_1 \sin\left(\frac{ak_x}{2}\right) \sin\left(\frac{ak_y}{2}\right) \quad (5.19)$$

De forma análoga:

$$\bar{\gamma}_{xz}(\vec{k}) = \bar{\gamma}_{zx}(\vec{k}) = -4\gamma_1 \sin\left(\frac{ak_x}{2}\right) \sin\left(\frac{ak_z}{2}\right) \quad (5.20)$$

$$\bar{\gamma}_{yz}(\vec{k}), = \bar{\gamma}_{zy}(\vec{k}) = -4\gamma_1 \sin\left(\frac{ak_y}{2}\right) \sin\left(\frac{ak_z}{2}\right) \quad (5.21)$$

Finalmente, reemplazando los valores de β_{ij} y $\bar{\gamma}_{ij}(\vec{k})$ calculados, en la ecuación (5.2)

$$\begin{vmatrix} \varepsilon(\vec{k}) - \varepsilon^0(\vec{k}) & -4\gamma_1 \sin\left(\frac{ak_x}{2}\right) \sin\left(\frac{ak_y}{2}\right) & -4\gamma_1 \sin\left(\frac{ak_x}{2}\right) \sin\left(\frac{ak_z}{2}\right) \\ +4\gamma_0 \cos\left(\frac{ak_y}{2}\right) \cos\left(\frac{ak_z}{2}\right) & \varepsilon(\vec{k}) - \varepsilon^0(\vec{k}) & -4\gamma_1 \sin\left(\frac{ak_y}{2}\right) \sin\left(\frac{ak_z}{2}\right) \\ -4\gamma_1 \sin\left(\frac{ak_x}{2}\right) \sin\left(\frac{ak_y}{2}\right) & +4\gamma_0 \cos\left(\frac{ak_x}{2}\right) \cos\left(\frac{ak_z}{2}\right) & \varepsilon(\vec{k}) - \varepsilon^0(\vec{k}) \\ -4\gamma_1 \sin\left(\frac{ak_x}{2}\right) \sin\left(\frac{ak_z}{2}\right) & -4\gamma_1 \sin\left(\frac{ak_y}{2}\right) \sin\left(\frac{ak_z}{2}\right) & +4\gamma_0 \cos\left(\frac{ak_x}{2}\right) \cos\left(\frac{ak_y}{2}\right) \end{vmatrix} = 0 \quad (5.22)$$

donde:

$$\varepsilon^0(\vec{k}) = E_p - \beta - 4\gamma_1 \left[\cos\left(\frac{ak_x}{2}\right) \cos\left(\frac{ak_y}{2}\right) + \cos\left(\frac{ak_x}{2}\right) \cos\left(\frac{ak_z}{2}\right) + \cos\left(\frac{ak_y}{2}\right) \cos\left(\frac{ak_z}{2}\right) \right] \quad (5.22 *)$$

$$\gamma_1 = - \int x \left(y - \frac{a}{2} \right) \phi(r) \Delta U(\vec{r}) \phi \left(\sqrt{\left(x - \frac{a}{2} \right)^2 + \left(y - \frac{a}{2} \right)^2 + z^2} \right) d^3 \vec{r}$$

$$\gamma_2 = - \int x \left(x - \frac{a}{2} \right) \phi(r) \Delta U(\vec{r}) \phi \left(\sqrt{\left(x - \frac{a}{2} \right)^2 + \left(y - \frac{a}{2} \right)^2 + z^2} \right) d^3 \vec{r}$$

$$\gamma_0 = - \int \left[x^2 - y \left(y - \frac{a}{2} \right) \right] \phi(r) \Delta U(\vec{r}) \phi \left(\sqrt{x^2 + \left(y - \frac{a}{2} \right)^2 + \left(z - \frac{a}{2} \right)^2} \right) d^3 \vec{r}$$

la solución de este determinante nos da las bandas de energía y se resolverá en los puntos de simetría de la primera zona de Brillouin de una FCC que se muestran en la Figura 4.1.

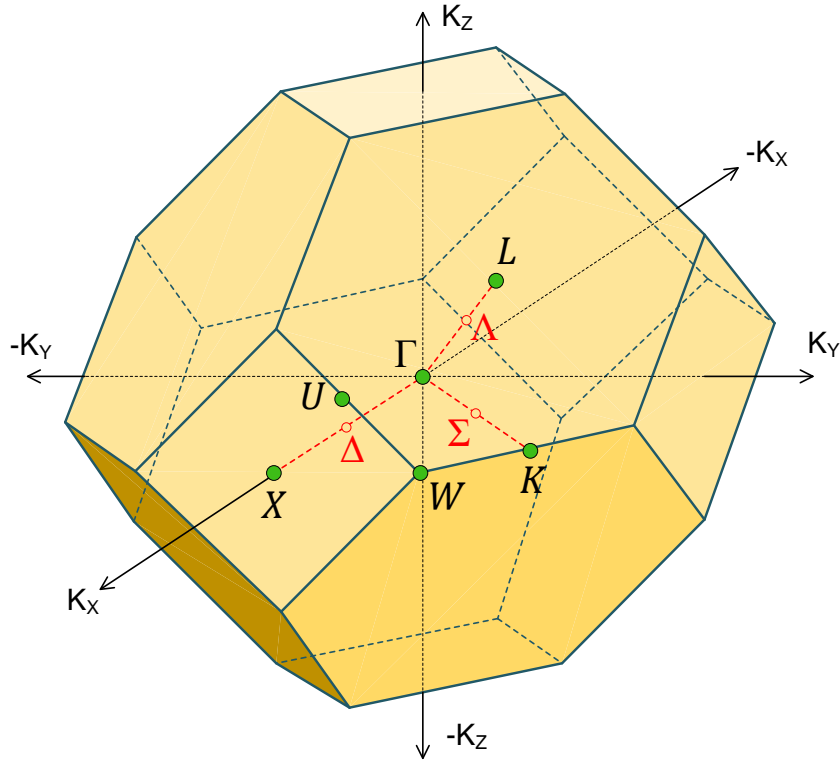


Figura 4.1: Puntos de simetría de la Primera Zona de Brillouin de una red FCC.

donde:

$\Gamma = (0,0,0)$: centro de la primera zona de Brillouin.

$X = \frac{2\pi}{a}(1,0,0)$: centro de una cara cuadrada.

$L = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$: centro de una cara hexagonal.

$K = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0\right)$: centro de la intersección de dos caras hexagonales.

$U = \frac{2\pi}{a}\left(1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$: centro de intersección de una cara cuadrada y una hexagonal.

$W = \frac{2\pi}{a}\left(1, \frac{1}{2}, 0\right)$: vértice.

Δ : trayectoria de Γ a X .

Λ : trayectoria de Γ a L .

Σ : trayectoria de Γ a K .

En el punto $\Gamma = (k_x, k_y, k_z) = 0$ el determinante nos da directamente tres bandas de energía degeneradas, cuyo valor está dado por $\mathcal{E}(\vec{k}) = E_p - \beta - 12\gamma_2 - 4\gamma_0$ y que no depende del vector de onda \vec{k} permitido. Esto sugiere que la banda de energía en el punto Γ es constante y por tanto tienen simetría esférica; lo denotaremos por \mathcal{E}_0 , es decir:

$$\mathcal{E}_0 = E_p - \beta - 12\gamma_2 - 4\gamma_0 \quad (5.23)$$

En la dirección ΓX , los valores para k_x , k_y y k_z son:

$$k_x = \frac{2\pi u}{a}; \quad k_y = k_z = 0, \quad 0 \leq u \leq 1$$

y las bandas de energía son doblemente degeneradas y están dadas por:

$$\mathcal{E}_1(X) = E_p - \beta - 8\gamma_2 \cos(\pi u) - 4\gamma_2 - 4\gamma_0 \quad (5.24)$$

$$\mathcal{E}_2(X) = E_p - \beta - 8\gamma_2 \cos(\pi u) - 4\gamma_2 - 4\gamma_0 \cos(\pi u) \quad (5.25)$$

reemplazando $E_p - \beta = \mathcal{E}_0 + 12\gamma_1 + 4\gamma_0$ de la ecuación (5.23) en (5.24) y (5.25):

$$\mathcal{E}_1(X) = \mathcal{E}_0 + 8\gamma_2(1 - \cos(\pi u)) \quad (5.24 *)$$

$$\mathcal{E}_2(X) = \mathcal{E}_0 + (8\gamma_2 + 4\gamma_0)(1 - \cos(\pi u)) \quad (5.25 *)$$

Mientras que en la dirección ΓL , el valor del vector de onda es $\vec{k} = \frac{2\pi u}{a}(1,1,1)$ donde

$0 \leq u \leq 1/2$, y las bandas de energía son doblemente degeneradas y están dados por:

$$\mathcal{E}_1(L) = \mathcal{E}_0 + (12\gamma_2 + 4\gamma_0 - 4\gamma_1)\text{sen}^2(\pi u) \quad (5.26)$$

$$\mathcal{E}_2(L) = \mathcal{E}_0 + (12\gamma_2 + 4\gamma_0 + 8\gamma_1)\text{sen}^2(\pi u) \quad (5.27)$$

En la dirección ΓK , el valor del vector de onda es $\vec{k} = \frac{2\pi u}{a}(1,1,0)$ donde $0 \leq u \leq 3/4$, y las

bandas de energía están dados por:

$$\mathcal{E}_1(K) = \mathcal{E}_0 + 4\gamma_0(1 - \cos(\pi u)) + 4\gamma_2(3 - 2\cos(\pi u) - \cos^2(\pi u)) + 4\gamma_1\text{sen}^2(\pi u) \quad (5.28)$$

$$\mathcal{E}_2(K) = \mathcal{E}_0 + 4\gamma_0 \text{sen}^2(\pi u) + 4\gamma_2(3 - 2\cos(\pi u) - \cos^2(\pi u)) \quad (5.29)$$

$$\mathcal{E}_3(K) = \mathcal{E}_0 + 4\gamma_0(1 - \cos(\pi u)) + 4\gamma_2(3 - 2\cos(\pi u) - \cos^2(\pi u)) - 4\gamma_1 \text{sen}^2(\pi u) \quad (5.30)$$

En la dirección ΓW , el valor del vector de onda es $\vec{k} = \frac{2\pi u}{a} \left(1, \frac{1}{2}, 0\right)$ donde $0 \leq u \leq 1$, resolver el determinante de la ecuación (5.22) es más complicado. Sin embargo, se puede resolver a través del software Mathematica 10.0, dando por resultado:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_1(W) = & \mathcal{E}_0 + 2\gamma_0 \left(2 - \cos(\pi u) - \cos\left(\frac{\pi u}{2}\right)\right) - 4\gamma_2 \left(\cos(\pi u) + \cos\left(\frac{\pi u}{2}\right)\cos(\pi u) + \cos\left(\frac{\pi u}{2}\right) - 3\right) \\ & - 2 \sqrt{\gamma_0^2 \left(\cos(\pi u) - \cos\left(\frac{\pi u}{2}\right)\right)^2 + 4 \left(\gamma_1 \text{Sen}\left(\frac{\pi u}{2}\right) \text{Sen}(\pi u)\right)^2} \end{aligned} \quad (5.31)$$

$$\mathcal{E}_2(W) = \mathcal{E}_0 + 4\gamma_0 \left(1 - \cos\left(\frac{\pi u}{2}\right)\cos(\pi u)\right) - 4\gamma_2 \left(\cos(\pi u) + \cos(\pi u)\cos\left(\frac{\pi u}{2}\right) + \cos\left(\frac{\pi u}{2}\right) - 3\right) \quad (5.32)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_3(W) = & \mathcal{E}_0 + 2\gamma_0 \left(2 - \cos(\pi u) - \cos\left(\frac{\pi u}{2}\right)\right) - 4\gamma_2 \left(\cos(\pi u) + \cos\left(\frac{\pi u}{2}\right)\cos(\pi u) + \cos\left(\frac{\pi u}{2}\right) - 3\right) \\ & + 2 \sqrt{\gamma_0^2 \left(\cos(\pi u) - \cos\left(\frac{\pi u}{2}\right)\right)^2 + 4 \left(\gamma_1 \text{Sen}\left(\frac{\pi u}{2}\right) \text{Sen}(\pi u)\right)^2} \end{aligned} \quad (5.33)$$

En la dirección ΓU , el valor del vector de onda es $\vec{k} = \frac{2\pi u}{a} \left(1, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$ donde $0 \leq u \leq 1$, resolver el determinante de la ecuación (5.22) es más complicado. Sin embargo, se puede resolver a través del software Mathematica 10.0, dando por resultado:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_1(U) = & \mathcal{E}_0 + 12\gamma_2 + 4\gamma_0 - 4\gamma_2 \left(2\cos(\pi u)\cos\left(\frac{\pi u}{4}\right) + \cos^2\left(\frac{\pi u}{4}\right)\right) + 2\gamma_1 \text{sen}^2\left(\frac{\pi u}{4}\right) - 2\gamma_0 \cos^2\left(\frac{\pi u}{4}\right) \\ & - 2\gamma_0 \cos(\pi u) \cos\left(\frac{\pi u}{4}\right) \\ & - 2 \sqrt{\left(\gamma_0 \cos^2\left(\frac{\pi u}{4}\right) - \gamma_0 \cos(\pi u) \cos\left(\frac{\pi u}{4}\right) + \gamma_1 \text{Sen}^2\left(\frac{\pi u}{4}\right)\right)^2 + 8 \left(\gamma_1 \text{Sen}\left(\frac{\pi u}{4}\right) \text{Sen}(\pi u)\right)^2} \end{aligned} \quad (5.34)$$

$$\begin{aligned}\mathcal{E}_2(U) = \mathcal{E}_0 + 12\gamma_2 + 4\gamma_0 - 4\gamma_2 \left(2\cos(\pi u)\cos\left(\frac{\pi u}{4}\right) + \cos^2\left(\frac{\pi u}{4}\right) \right) - 4\gamma_0\cos\left(\frac{\pi u}{4}\right)\cos(\pi u) \\ - 4\gamma_1\sin^2\left(\frac{\pi u}{4}\right)\end{aligned}\quad (5.35)$$

$$\begin{aligned}\mathcal{E}_3(U) \\ = \mathcal{E}_0 + 12\gamma_2 + 4\gamma_0 - 4\gamma_2 \left(2\cos(\pi u)\cos\left(\frac{\pi u}{4}\right) + \cos^2\left(\frac{\pi u}{4}\right) \right) + 2\gamma_1\sin^2\left(\frac{\pi u}{4}\right) + 2\gamma_0\cos^2\left(\frac{\pi u}{4}\right) \\ - 2\gamma_0\cos(\pi u)\cos\left(\frac{\pi u}{4}\right) \\ + 2\sqrt{\left(\gamma_0\cos^2\left(\frac{\pi u}{4}\right) - \gamma_0\cos(\pi u)\cos\left(\frac{\pi u}{4}\right) + \gamma_1\sin^2\left(\frac{\pi u}{4}\right)\right)^2 + 8\left(\gamma_1\sin\left(\frac{\pi u}{4}\right)\sin(\pi u)\right)^2}\end{aligned}\quad (5.36)$$

A simple vista se observa que las ecuaciones (5.23) a (5.36) contienen las identidades trigonométricas seno y coseno, éstas toman valores entre -1 y $+1$, por lo que, se puede afirmar que el ancho de las bandas de energía depende de los valores de γ_0 , γ_1 y γ_2 , que son las superposiciones de las funciones de onda, entonces, si las superposiciones son pequeñas el ancho de banda también lo será y viceversa. Ahora, si se analiza este resultado en un átomo cualquiera, se tiene que los niveles atómicos mas bajos tienen poca energía (energía de ligadura grande) y por lo tanto, la extensión espacial de sus funciones de onda es pequeña, lo que quiere decir que la superposición con las funciones de onda de los niveles de átomos vecinos es pequeña, generando bandas estrechas. A medida que los niveles de energía aumentan (niveles atómicos más altos), la superposición de las funciones de onda también lo hace, generando bandas cada vez más anchas. Por tal motivo, las bandas bajas en los sólidos son estrechas, pero los anchos de banda aumentan con la energía de banda media.

En los metales, la banda o bandas más alta son muy amplias, ya que el rango espacial de los más altos niveles atómicos es comparable a una constante de red, y el método Tight – Binding, en estos casos, es de dudosa validez.

Como la superposición de las funciones de onda dependen de la distancia interatómica (o constante de red), es decir, a menor distancia interatómica mayor superposición de las funciones de onda, entonces, cualquier factor externo, como la presión, que influya en la constante de red influirá también en el ancho de banda, en otras palabras, cuando la presión aumenta el ancho de banda aumenta y viceversa.

Para graficar las bandas de energía, como primer paso, se debe de conocer los valores de E_p , de la constante β y de las integrales de superposición γ_0 , γ_1 y γ_2 , que dependen del cristal. Ahora, el valor de la energía del nivel atómico E_p es siempre negativo, para este caso se hará $E_p = -1 \text{ eV}$; el valor de β , simplemente desplazará los valores de energía (hacia arriba o hacia abajo, ya sea positivo o negativo) y no afectará en la estructura de bandas, por lo que, en este caso se hará nulo. En el caso de las integrales de superposición, según la tabla 03, dependen de los parámetros $V(pp\sigma)$ y $V(pp\pi)$, se espera que el primero sea positivo y el segundo negativo, y además $V(pp\sigma) > V(pp\pi)$ [3], para graficar, se le darán los valores de $V(pp\sigma) = 0.2 \text{ eV}$ y $V(pp\pi) = -0.02 \text{ eV}$.

Las bandas de energía expresadas por las ecuaciones (5.23) a (5.36) se muestran en la Figura 4.2. En la que se puede observar, que el máximo valor de energía se da en el punto Γ , es decir, en el centro de la primera zona de Brillouin, cuando se aleja del punto Γ , con dirección a los puntos L , X , W , U y K , la energía empieza a disminuir, siendo el mínimo valor de energía en el punto X .

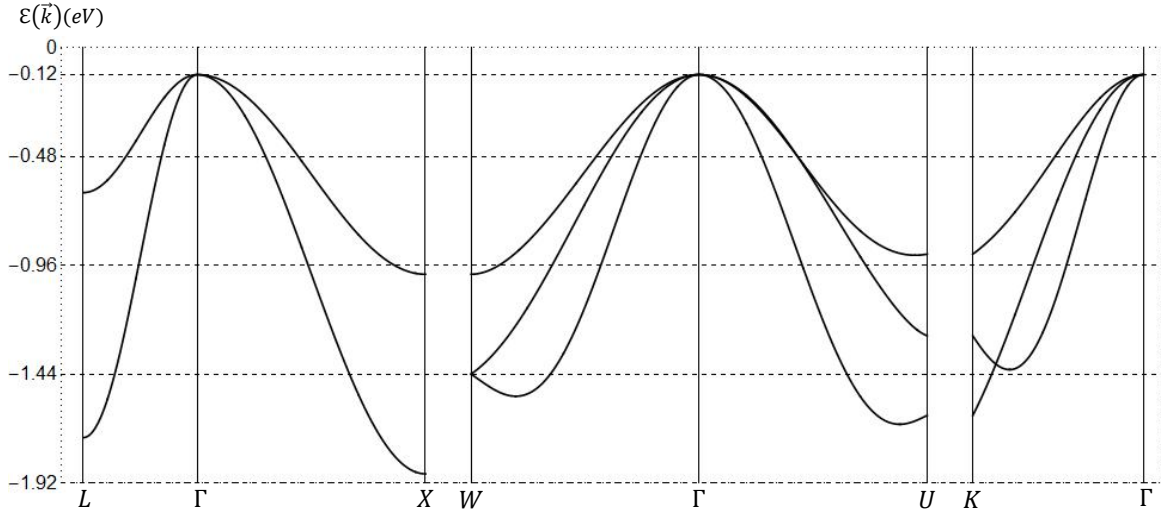


Figura 4.2. Bandas p en un cristal FCC según el modelo Tight – Binding.

En ésta se han utilizado valores de $E_p = -1 \text{ (eV)}$, $V(pp\pi) = -0.02 \text{ eV}$,
 $V(pp\sigma) = 0.2 \text{ eV}$

Para electrones con vector de onda \vec{k} cuyo valor de energía es grande (con respecto a los valores de energía en otros puntos) la probabilidad de encontrarlos es pequeña, mientras que para electrones cuyo valor de energía es pequeño, la probabilidad de encontrarlos es grande, entonces se puede afirmar que los electrones en un cristal con red FCC se encuentran con mayor probabilidad en las caras de la PZB en donde la energía es menor.

5. GRAFENO.

El grafeno es una membrana bidimensional formada por átomos de carbono unidos por enlaces covalentes y dispuestos en una red cristalina hexagonal, como se muestra en la Figura 5.1. Aunque su existencia ya se conocía como parte de otros elementos grafiticos recién en el año 2004 se obtuvo de forma aislada con el método exfoliación micromecánica por los físicos de origen ruso Andre Geim y Konstantin Novoselov, desde entonces se despertó un gran interés en los físicos por sus propiedades mecánicas entre las cuales se puede mencionar su dureza, flexibilidad y resistencia. Además, de sus propiedades electrónicas que en la mayoría se deducen del estudio de su estructura de bandas de energía. Actualmente se investigan nuevas técnicas para la obtención del grafeno a gran escala para uso industrial.

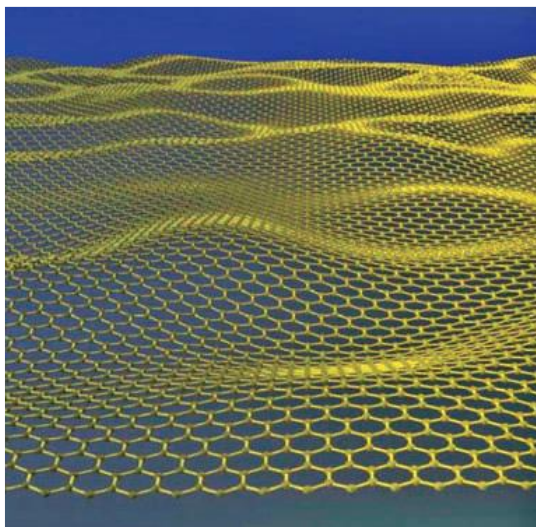


Figura 5.1. Imagen esquemática del grafeno.

5.1 Orbitales híbridos del carbono en el grafeno.

Al resolver la ecuación de Schrödinger de un determinado átomo se obtiene como solución funciones de onda, que depende de tres valores discretos llamados números cuánticos (n, l y m)

que definen el estado en el que se encuentra un electrón en el átomo, a estas funciones se le llama *orbitales atómicos*.

El carbono, se encuentra en la naturaleza de tres formas elementales: diamante, grafito y carbono amorfo. Además, es un elemento no metal que se encuentra en el grupo IV A de la tabla periódica, lo que indica que tiene cuatro electrones de valencia, su núcleo atómico está formado por seis protones y seis neutrones.

La estructura electrónica del carbono es $1s^2 2s^2 2p^2$, donde las energías de los orbitales $1s$, $2s$ y $2p$ son -1.571 eV , -0.095 eV y -0.049 eV respectivamente [3], se observa que existe una diferencia notable entre los valores de energía del orbital $1s$ y la de los orbitales $2s$ y $2p$, lo que indica que los electrones ubicados en el orbital $1s$ están mas ligados al núcleo que los electrones de los orbitales $2s$ y $2p$, por lo tanto estos dos últimos orbitales serán los encargados de formar moléculas con otros átomos de carbono o con cualquier de otro elemento.

Además, la diferencia de energía entre los orbitales $2s$ y $2p$ es relativamente pequeña (0.046 eV) lo que posibilita una transición entre estos, es decir, un electrón del orbital $2s$ puede saltar al orbital $2p_z$, que se encuentra vacío, resultando cuatro orbitales desapareados. Además, esta diferencia permite combinar los orbitales $2s$ con los tres orbitales $2p$ en un solo nivel de energía, a esto se le conoce como *hibridación de orbitales* [6].

La teoría de orbitales híbridos fue propuesta por Linus Pauling, en la que utilizó combinación lineal de orbitales atómicos hidrogenoides para describir orbitales atómicos del carbono en la que la fuerza de los enlaces atómicos es máxima obteniendo mayor estabilidad en las moléculas.

El carbono en el grafeno presenta una hibridación del tipo sp^2 que consiste en la unión del orbital $2s$ y los orbitales $2p_x$ y $2p_y$ dando lugar a tres orbitales híbridos (σ_1 , σ_2 y σ_3) y el orbital $2p_z$ queda invariante como se observa en la Figura 5.2, en general para el carbono se tienen orbitales de la forma:

$$\begin{aligned}\pi &= p_z, \\ \sigma_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}s + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}p_x, \\ \sigma_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x + \frac{1}{\sqrt{2}}p_y, \\ \sigma_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x - \frac{1}{\sqrt{2}}p_y.\end{aligned}\tag{6.1}$$

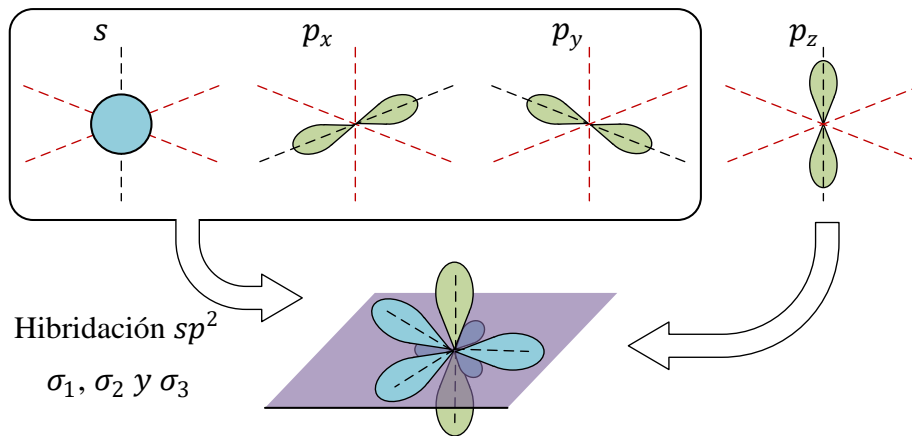


Figura 5.2. Hibridación sp^2 del carbono en el grafeno. - se observa como los orbitales s , p_x y p_y se mezclan. Además el orbital p_z se mantiene.

los orbitales híbridos se designan por las letras σ_1 , σ_2 y σ_3 por el enlace SIGMA que forman con otros átomos de carbono, en la que los orbitales involucrados se superponen frontalmente, de la misma manera el orbital p_z se designa por la letra π en la que los orbitales se superponen de forma paralela.

5.2 Estructura cristalina del grafeno.

En el grafeno los átomos de carbono forman una red cristalina hexagonal, los hexágonos que lo forman son regulares de lado $a = 1.42 \text{ \AA}$ [5], como se muestra en la Figura 5.3.

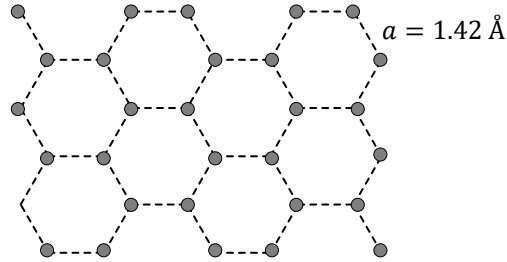


Figura 5.3. Estructura hexagonal del grafeno

Sin embargo, ésta no es una red de Bravais, pero se puede considerar como tal si se toma una base formada por dos átomos. Esto se asemejaría a dos subredes triangulares superpuestas que son redes de Bravais. En la Figura 5.4 se muestran las dos subredes de diferente color.

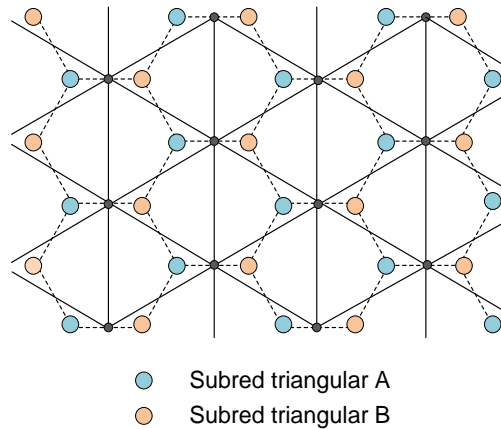


Figura 5.4. Dos redes triangulares superpuestas formando la red hexagonal (A y B).

luego, los vectores primitivos de la red del grafeno, que se muestran en la Figura 5.5 (a), están dados por:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(3\hat{x} + \sqrt{3}\hat{y}); \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(3\hat{x} - \sqrt{3}\hat{y}) \quad (6.2)$$

y los vectores de posición de los vecinos más cercanos de cada átomo de la red A (que son de la red B), están dados por:

$$\vec{R}_1 = a\hat{x}; \quad \vec{R}_2 = \frac{a}{2}(-\hat{x} + \sqrt{3}\hat{y}); \quad \vec{R}_3 = \frac{a}{2}(-\hat{x} - \sqrt{3}\hat{y}) \quad (6.3)$$

de la misma manera, los vecinos más cercanos de cada átomo de la red B (que son todos de la red A), están dados por:

$$\vec{R}'_1 = -a\hat{x}; \quad \vec{R}'_2 = \frac{a}{2}(\hat{x} - \sqrt{3}\hat{y}), \quad \vec{R}'_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} - \sqrt{3}\hat{y}); \quad (6.4)$$

los vectores de la ecuación (6.3) y (6.4) se muestran en la figura 5.5 (b).

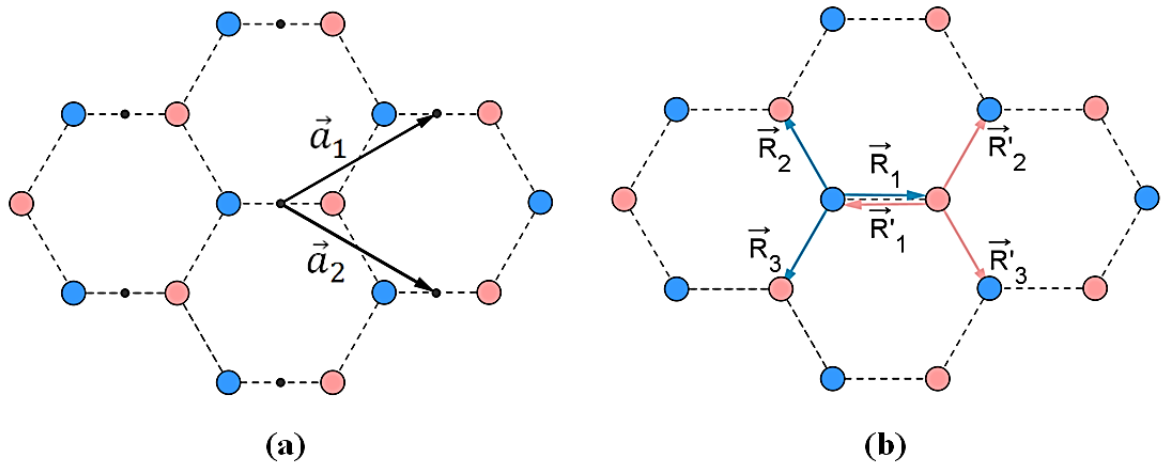


Figura 5.5. Vectores primitivos y vectores de los vecinos más cercanos de la red hexagonal

5.3 Red recíproca del grafeno.

La red recíproca de una red hexagonal es otra red hexagonal de lado $4\pi/\sqrt{3}a$ en el espacio \vec{k} , sus vectores primitivos se obtienen utilizando la ecuación (2.9), estos son:

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{3a} \hat{x} + \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \hat{y} \right); \quad \vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{3a} \hat{x} - \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \hat{y} \right) \quad (6.5)$$

y se muestran en la Figura 5.6 en la primera zona de Brillouin con sus puntos de alta simetría y están dados por:

$$K = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}\right); K' = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}\right); M = \left(\frac{2\pi}{3a}, 0\right) \quad (6.6)$$

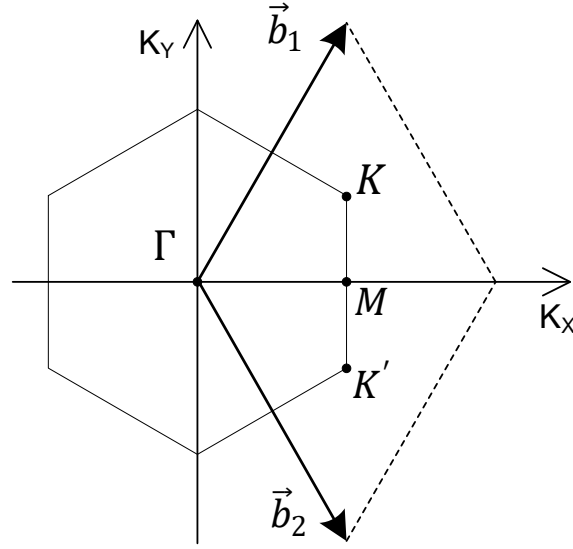


Figura 5.6. Primera zona de Brillouin de la red hexagonal del grafeno, además se muestran sus vectores primitivos y sus puntos de simetría.

5.4 Banda π del grafeno.

Las bandas de energía en el grafeno se originan a partir de los orbitales híbridos que se muestran en la ecuación (6.1). El orbital π , que es el orbital p_z , origina la banda π (Pi) mientras que los orbitales $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ originan las bandas σ (Sigma) [2], por simplicidad, en este trabajo se calculará solo la banda π , (para el cálculo de las bandas σ las interacciones spin- spin y spin-órbita son notables y es necesario una reformulación del modelo Tight-Binding, utilizando el formalismo de Dirac).

La función de onda de un cristal, cuya estructura es una red de Bravais, está dada por la ecuación (4.7). Sin embargo, como se mencionó en la sección 2.2, la red hexagonal del grafeno no lo es, pero se puede considerar como dos redes triangulares superpuestas, que se muestran en la Figura 31. Entonces hay una función de onda de la forma (4.7) para cada red triangular, es decir.

$$\Phi_A(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}_A} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_A} \phi(\vec{r} - \vec{R}_A) \quad (6.7a)$$

$$\Phi_B(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}_B} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_B} \phi(\vec{r} - \vec{R}_B) \quad (6.7b)$$

donde la función ϕ es el orbital $\pi = p_z$. La función de onda de todo el cristal es una combinación lineal de estas dos funciones, es decir:

$$\Psi(\vec{r}) = c_A \Phi_A(\vec{r}) + c_B \Phi_B(\vec{r}) \quad (6.8)$$

reemplazando (6.8) en (4.12) y usando la ortonormalidad de las funciones de onda, se obtiene:

$$(\mathcal{E}(\vec{k}) - E_m) \int \Phi_m^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d^2\vec{r} = \int \Phi_m^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d^2\vec{r} \quad (6.9)$$

donde m ahora toma los valores de A y B de las dos redes (se debe tener en cuenta que el diferencial de volumen de la ecuación (4.12) cambia por un diferencial de superficie por la característica de la red). Reemplazando entonces (6.8) en (6.9) y utilizando la ortonormalidad de las funciones de onda atómica, se obtiene un sistema de dos ecuaciones con dos variables:

$$\begin{aligned} & \left(\mathcal{E}(\vec{k}) - E_A - \int \Phi_A^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \Phi_A(\vec{r}) d^2\vec{r} \right) c_A - \left(\int \Phi_A^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \Phi_B(\vec{r}) d^2\vec{r} \right) c_B = 0 \\ & - \left(\int \Phi_B^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \Phi_A(\vec{r}) d^2\vec{r} \right) c_A + \left(\mathcal{E}(\vec{k}) - E_B - \int \Phi_B^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \Phi_B(\vec{r}) d^2\vec{r} \right) c_B = 0 \end{aligned} \quad (6.10)$$

se debe tener en cuenta que al ser el mismo nivel atómico de dos átomos diferentes debe de cumplirse que $E_A = E_B = E_0$.

Para que el sistema de ecuaciones tenga solución no nula el determinante formado por los coeficientes debe ser cero, es decir:

$$\begin{vmatrix} \mathcal{E}(\vec{k}) - E_0 - \bar{\gamma}_{AA}(\vec{k}) & -\bar{\gamma}_{AB}(\vec{k}) \\ -\bar{\gamma}_{BA}(\vec{k}) & \mathcal{E}(\vec{k}) - E_0 - \bar{\gamma}_{BB}(\vec{k}) \end{vmatrix} = 0 \quad (6.11)$$

donde:

$$\bar{\gamma}_{AA}(\vec{k}) = \int \Phi_A^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \Phi_A(\vec{r}) d^2 \vec{r}$$

$$\bar{\gamma}_{AB}(\vec{k}) = \int \Phi_A^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \Phi_B(\vec{r}) d^2 \vec{r}$$

$$\bar{\gamma}_{BA}(\vec{k}) = \int \Phi_B^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \Phi_A(\vec{r}) d^2 \vec{r}$$

$$\bar{\gamma}_{BB}(\vec{k}) = \int \Phi_B^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \Phi_B(\vec{r}) d^2 \vec{r}$$

Para calcular el término $\bar{\gamma}_{AA}$, como primer paso reemplazamos la ecuación (6.7a) y su conjugada en la expresión para $\bar{\gamma}_{AA}(\vec{k})$, obteniéndose:

$$\begin{aligned} \bar{\gamma}_{AA}(\vec{k}) &= \int \left(\sum_{\vec{R}_A} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_A} \phi(\vec{r} - \vec{R}_A) \right) \Delta U(\vec{r}) \left(\sum_{\vec{R}'_A} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}'_A} \phi(\vec{r} - \vec{R}'_A) \right) d^2 \vec{r} \\ &= \sum_{\vec{R}_A, \vec{R}'_A} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}'_A - \vec{R}_A)} \int \phi(\vec{r} - \vec{R}_A) \Delta U(\vec{r}) \phi(\vec{r} - \vec{R}'_A) d^2 \vec{r} \end{aligned}$$

si $\vec{R}'_A = \vec{R}_A$, se obtiene un valor constante que no depende del vector de onda \vec{k} y se designará por el valor de α , de la forma:

$$\bar{\gamma}_{AA} = \int |\phi(\vec{r} - \vec{R}_A)|^2 \Delta U(\vec{r}) d^2 \vec{r} = \alpha \quad (6.12)$$

Análogamente para el valor de $\bar{\gamma}_{BB}$, se obtiene un valor constante que por ser las redes A y B semejantes se puede considerar igual a $\bar{\gamma}_{AA}$, es decir:

$$\bar{\gamma}_{BB} = \int |\phi(\vec{r} - \vec{R}_B)|^2 \Delta U(\vec{r}) d^2 \vec{r} = \alpha \quad (6.13)$$

Para el término $\bar{\gamma}_{AB}$ reemplazamos las ecuaciones (6.7a) y (6.7b) en la expresión para $\bar{\gamma}_{AB}(\vec{k})$, se obtiene:

$$\begin{aligned} \bar{\gamma}_{AB}(\vec{k}) &= \int \left(\sum_{\vec{R}_A} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_A} \phi(\vec{r} - \vec{R}_A) \right) \Delta U(\vec{r}) \left(\sum_{\vec{R}_B} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_B} \phi(\vec{r} - \vec{R}_B) \right) d^2 \vec{r} \\ &= \sum_{\vec{R}_A, \vec{R}_B} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_B - \vec{R}_A)} \int \phi(\vec{r} - \vec{R}_A) \Delta U(\vec{r}) \phi(\vec{r} - \vec{R}_B) d^2 \vec{r} \end{aligned} \quad (6.14)$$

En la expresión anterior se observa la diferencia $\vec{R}_B - \vec{R}_A$ de los vectores de red de ambas redes, que son justamente los vectores de los vecinos más cercanos de cualquier átomo de la red A , es decir:

$$\vec{R}_B - \vec{R}_A = \vec{R}_i, \quad i = 1, 2, 3$$

donde los vectores \vec{R}_i son los que se muestran en la ecuación (6.3). Si consideramos al átomo A de la Figura 6.5 (b) como origen, es decir $\vec{R}_A = 0$, se obtendría:

$$\vec{R}_B = \vec{R}_i, \quad i = 1, 2, 3$$

reemplazando ahora, en la expresión (6.14) tenemos:

$$\bar{\gamma}_{AB}(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}_i} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} \int \phi(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \phi(\vec{r} - \vec{R}_i) d^2 \vec{r}$$

de forma similar al cálculo de las bandas P, la función $\phi(\vec{r})$ del orbital p_z más conveniente es $z\phi(r)$, donde ahora ϕ depende del módulo de \vec{r} . Se tiene entonces:

$$\begin{aligned}\bar{V}_{AB}(\vec{k}) = & \exp(ia k_x) \int z^2 \phi(r) \Delta U(\vec{r}) \phi\left(\sqrt{(x-a)^2 + y^2}\right) d^2\vec{r} \\ & + \exp\left[\frac{ia}{2}(-k_x + \sqrt{3}k_y)\right] \int z^2 \phi(r) \Delta U(\vec{r}) \phi\left(\sqrt{\left(x + \frac{a}{2}\right)^2 + \left(y - \frac{\sqrt{3}a}{2}\right)^2}\right) d^2\vec{r} \\ & + \exp\left[\frac{ia}{2}(-k_x - \sqrt{3}k_y)\right] \int z^2 \phi(r) \Delta U(\vec{r}) \phi\left(\sqrt{\left(x + \frac{a}{2}\right)^2 + \left(y + \frac{\sqrt{3}a}{2}\right)^2}\right) d^2\vec{r} \quad (6.15)\end{aligned}$$

Considerando que la red hexagonal es invariante ante traslaciones en un vector de red y ante rotaciones en ángulos múltiplos de 60° , se puede demostrar que la primera integral, de la expresión anterior, es igual a la segunda mediante una traslación de $\left(\frac{3a}{2}\hat{x} - \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{y}\right)$ (que es un vector de red), es decir, haciendo el cambio de variable $x \rightarrow x + \frac{3a}{2}$; $y \rightarrow y - \frac{\sqrt{3}a}{2}$, es decir:

$$\begin{aligned}& \int z^2 \phi(r) \Delta U(\vec{r}) \phi\left(\sqrt{(x-a)^2 + y^2}\right) d^2\vec{r} \\ &= \int z^2 \phi(r) \Delta U(\vec{r}) \phi\left(\sqrt{\left(x + \frac{3a}{2} - a\right)^2 + \left(y - \frac{\sqrt{3}a}{2}\right)^2}\right) d^2\vec{r} \\ &= \int z^2 \phi(r) \Delta U(\vec{r}) \phi\left(\sqrt{\left(x + \frac{a}{2}\right)^2 + \left(y - \frac{\sqrt{3}a}{2}\right)^2}\right) d^2\vec{r}\end{aligned}$$

Además también, se demuestra fácilmente mediante una rotación de 180° , que la tercera integral es igual a la segunda, es decir, haciendo el cambio de variable $x \rightarrow x$; $y \rightarrow -y$, se tiene:

$$\begin{aligned}
& \int z^2 \phi(r) \Delta U(\vec{r}) \phi \left(\sqrt{\left(x + \frac{a}{2}\right)^2 + \left(y + \frac{\sqrt{3}a}{2}\right)^2} \right) d^2\vec{r} \\
&= \int z^2 \phi(r) \Delta U(\vec{r}) \phi \left(\sqrt{\left(x + \frac{a}{2}\right)^2 + \left(-y + \frac{\sqrt{3}a}{2}\right)^2} \right) d^2\vec{r} \\
&= \int z^2 \phi(r) \Delta U(\vec{r}) \phi \left(\sqrt{\left(x + \frac{a}{2}\right)^2 + \left(y - \frac{\sqrt{3}a}{2}\right)^2} \right) d^2\vec{r}
\end{aligned}$$

ahora, realizando estos cambios, la expresión (6.15) queda de la forma:

$$\bar{\gamma}_{AB}(\vec{k}) = \gamma \left[e^{iak_x} + 2e^{-\frac{iak_x}{2}} \cos\left(\frac{a\sqrt{3}k_y}{2}\right) \right] \quad (6.16)$$

De forma análoga el término $\bar{\gamma}_{BA}(\vec{k})$ es de la forma:

$$\bar{\gamma}_{BA}(\vec{k}) = \gamma \left[e^{-iak_x} + 2e^{\frac{iak_x}{2}} \cos\left(\frac{a\sqrt{3}k_y}{2}\right) \right] \quad (6.17)$$

donde:

$$\gamma = \int z^2 \phi(r) \Delta U(\vec{r}) \phi \left(\sqrt{\left(x + \frac{a}{2}\right)^2 + \left(y - \frac{\sqrt{3}a}{2}\right)^2} \right) d^2\vec{r} \quad (6.18)$$

Finalmente reemplazando las expresiones (6.12), (6.13), (6.16) y (6.17) en el determinante (6.11), se obtienen las bandas π del grafeno, que están dadas por:

$$\mathcal{E}(\vec{k}) = E_0 + \alpha \pm \gamma \sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{3ak_x}{2}\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}ak_y}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{\sqrt{3}ak_y}{2}\right)} \quad (6.19)$$

Ahora, para conocer su comportamiento es necesario graficarlas, por lo que se requiere conocer los valores de E_0 , α y de γ . Los valores de E_0 y de α solo desplazarán las bandas de energía hacia arriba o hacia abajo dependiendo del signo que tengan y no afecta en su estructura. Sin embargo,

γ cumple un rol muy importante, de este depende el ancho de banda, como se vio en el capítulo anterior. Para el grafeno $\gamma = 2.7 \text{ eV}$ [2], tomando este valor se obtiene la gráfica que se muestra en la Figura 5.7.

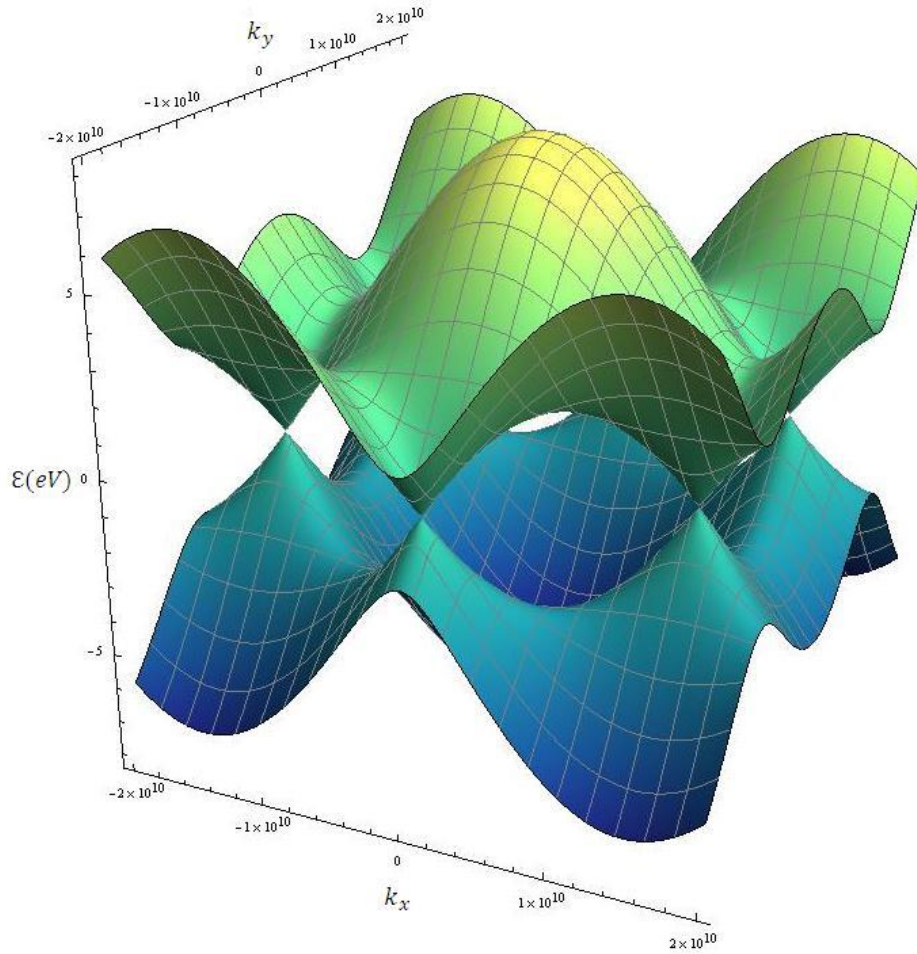


Figura 5.7. Banda π del grafeno.

En el orbital $\pi = p_z$, solo encontramos un electrón, luego como por cada hexágono hay dos átomos de carbono, entonces habrá 2 electrones por celda unitaria, que son los que llenan completamente la banda inferior de la Fig. 34. Por tanto se encuentra una banda totalmente llena

localizando la energía de Fermi justo a la mitad, cruzando los puntos K que corresponden a las esquinas de la primera zona de Brillouin.

En consecuencia; las bandas obtenidas deben de contener a los electrones de valencia (Banda inferior) y a los electrones cuya energía les permitiría pasar de un átomo a otro mediante un aumento de energía por un cambio de temperatura (Banda de Conducción). Se observa entonces que tiene un gap de banda nulo, y que la banda de valencia y de conducción “se tocan” en los vértices de la primera zona de Brillouin (Punto K), esto se observa con mayor facilidad en la Figura 5.8.

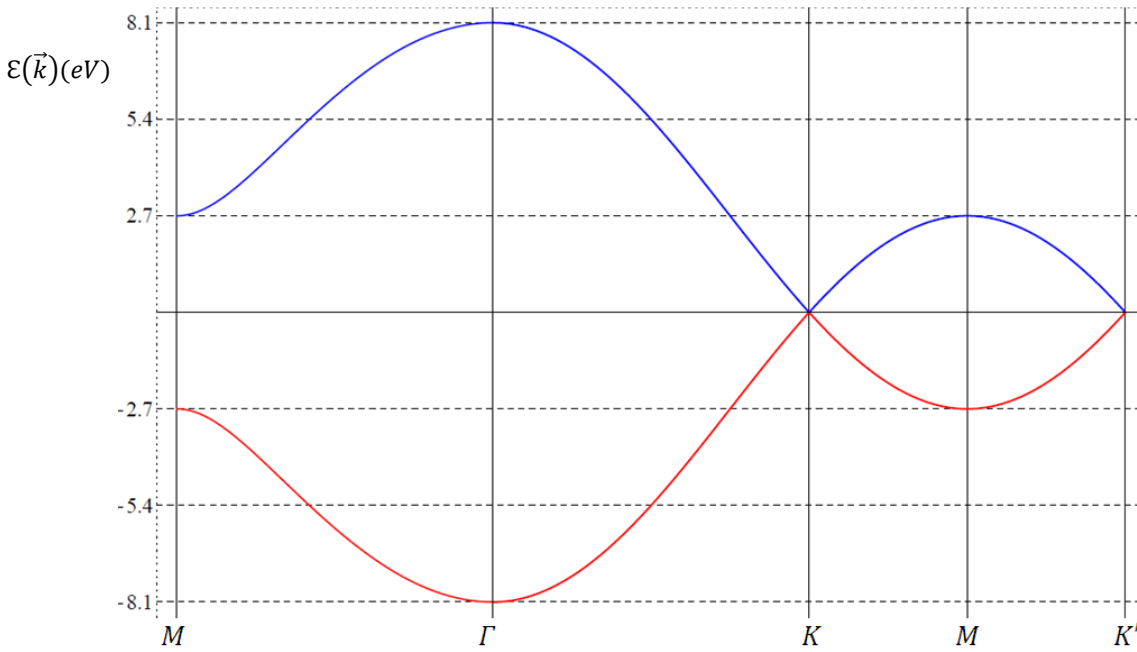


Figura 5.8. Bandas π del grafeno, en los puntos de alta simetría en la Primera zona de Brillouin

En el punto K , en la que las bandas de conducción y de valencia “se tocan”, se puede afirmar que existe superconducción, debido a que los electrones con vector de onda \vec{k} , ubicados en este punto se encuentran en ambas bandas. Los electrones, con vectores de onda cercanos a dichos

puntos, requerirán de cierta cantidad de energía para ocupar los estados permitidos vacíos de la banda de conducción

6. CONCLUSIONES.

- ✓ El ancho de las bandas obtenidas con el método Tight – Binding dependen de las integrales de superposición, así como de la distancia interatómica.
- ✓ En los sólidos, las bandas bajas son estrechas, pero los anchos de banda aumentan con la energía de banda media.
- ✓ La superposición de las funciones de onda debe ser pequeño, siendo el método Tight – Binding adecuado para el cálculo de las bandas de energía originadas de los niveles p y d , las bandas originadas de los niveles f son de dudosa validez.
- ✓ El máximo valor de energía de las bandas P en una red cristalina FCC con el método Tight – Binding está en el punto Γ (Centro de la PZB de la red FCC) y a medida en que el vector \vec{k} se aleja del punto Γ hacia los puntos L, X, W, U y K (Limites de la PZB), la energía empieza a disminuir, siendo el mínimo valor de energía en el punto L .
- ✓ Las bandas de energía en las direcciones $L\Gamma$ y ΓX presentan doble degeneración, por lo tanto, solo se obtienen dos bandas de energía en esta dirección, mientras que las bandas de energía en las direcciones $W\Gamma$, ΓU y $K\Gamma$ no presentan degeneración, por lo tanto, se obtienen tres bandas de energía en estas direcciones.
- ✓ La banda π del grafeno está formada por dos partes, por la banda de valencia y la banda de conducción, que se tocan en los vértices de la primera zona de Brillouin (Punto K).

7. RECOMENDACIONES.

- Obtener y analizar las bandas “p” de una red FCC, considerando la interacción de los segundos vecinos.
- Obtener las bandas “d” en una red FCC utilizando el método Tight-Binding.
- Analizar la dependencia de las bandas de energía con la presión y temperatura.
- Utilizar otros medios para analizar las propiedades electrónicas del grafeno como la densidad de estados.
- Calcular las bandas “p” y la banda “ π ” del grafeno utilizando el método Tight-Binding con el formalismo de Dirac.
- Estudiar experimentalmente las propiedades electrónicas del grafeno.

8. BIBLIOGRAFIA.

- [1] Ashcroft, Neil W. y Mermin, N. David. (1975). *Solid State Physics*. Estados Unidos de América: Harcourt College Publishers.
- [2] Cooper Daniel R., Benjamin D'anjou, Nageswara Ghattamaneni, Benjamin Harack, Michael Hilke, Alexandre Horth, Norberto Majlis, Mathieu Massicotte, Leron Vandsburger, Eric Whiteway, Y Victor Yu. (2011). Experimental Review of graphene. McGill University.
- [3] Grosso, Giuseppe y Pastori Parravicini, Giuseppe. (2003). *Solid State Physics*. Londres: Academic Press.
- [4] Harrison, Walter A. (1999). *Elementary Electronic Structure*. Singapore, New Jersey, London, Hong Kong: World Scientific Publishing.
- [5] H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov Y A. K. Geim. (2009). *The Electronic Properties of Graphene*. Rev. Física Moderna, 81(1), 110-113. DOI: 10.1103.
- [6] Linus Pauling. (1960). *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals*. Editorial Cornell University
- [7] Pueyo, Lorenzo. (2005). *Estructura electrónica de superficies y sólidos*.
- [8] Shalíмова, K.V. (1975). *Física de los semiconductores*. Moscú: “Mir”
- [9] Slater, J. C. y Koster, G. F. (1954). *Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem*. Physical Review, 94 (6), 1498-1504.

9. ANEXOS

ANEXO 01. EXPRESIONES MATEMÁTICAS DE LAS BANDAS P EN UNA RED FCC.

Para obtener las expresiones matemáticas correspondientes a las bandas P en un cristal FCC, ecuaciones (5.23) a (5.36), se ha utilizado el software Mathematica 10.0 para resolver el determinante de 3×3 , dado por la ecuación (5.22).

```
Clear ["Global`*"]
E0[kx_, ky_, kz_] :=
  Ep - B -
  4 *  $\gamma_2$  * (Cos[a * kx / 2] * Cos[a * kz / 2] + Cos[a * kx / 2] * Cos[a * ky / 2] +
    Cos[a * ky / 2] * Cos[a * kz / 2]);
(*E0 que depende del valor de k*)
A[kx_, ky_, kz_] :=
  {{En - E0[kx, ky, kz] + 4 *  $\gamma_0$  * Cos[a * ky / 2] * Cos[a * kz / 2],
    -4 *  $\gamma_1$  * Sin[a * kx / 2] * Sin[a * ky / 2], -4 *  $\gamma_1$  * Sin[a * kx / 2] * Sin[a * kz / 2]},
  {-4 *  $\gamma_1$  * Sin[a * kx / 2] * Sin[a * ky / 2],
    En - E0[kx, ky, kz] + 4 *  $\gamma_0$  * Cos[a * kz / 2] * Cos[a * kx / 2],
    -4 *  $\gamma_1$  * Sin[a * ky / 2] * Sin[a * kz / 2]},
  {-4 *  $\gamma_1$  * Sin[a * kx / 2] * Sin[a * kz / 2], -4 *  $\gamma_1$  * Sin[a * ky / 2] * Sin[a * kz / 2],
    En - E0[kx, ky, kz] + 4 *  $\gamma_0$  * Cos[a * kx / 2] * Cos[a * ky / 2]}};
(*matriz que forman los coeficientes de bi*)
Bandas[kx_, ky_, kz_] := Solve[Det[A[kx, ky, kz]] == 0, En];

(*Bandas de energia en el pto Gamma*)
Bandasptogamma = Bandas[0, 0, 0]; (*resuelve detA=0 en el punto k=0*)
Es0[i_] := (En /. Bandasptogamma)[[i]];
For[i = 1, i < 4, i++, Print["E"i, "=", Es0[i]]]

(*Bandas de energia en la direccion Gamma L*)
BandasgammaL = Bandas[2 * Pi * u / a, 2 * Pi * u / a, 2 * Pi * u / a] /.
  Ep - B -> Es0 + 12 *  $\gamma_2$  + 4 *  $\gamma_0$ ; (*resuelve detA=0 direccion Gamma X*)
EsGL[i_] := (En /. BandasgammaL)[[i]]; (*las tres Bandas P para i=1,2,3*)
For[i = 1, i < 4, i++, Print["E"i, "=", EsGL[i]]]
```

```

(*Bandas de energia en la direccion Gamma X *)
BandasgammaX = Bandas [2 * Pi * u / a, 0, 0] /. Ep - B → Es0 + 12 *  $\gamma_2$  + 4 *  $\gamma_0$ ;
(*resuelve detA=0 direccion Gamma X*)
EsGX [i_] := (En /. BandasgammaX [[i]]); (*las tres Bandas P para i=1,2,3 *)
For [i = 1, i < 4, i++, Print ["E"i, "=", EsGX [i]]]

(*Bandas de energia en la direccion Gamma K *)
BandasgammaK = Bandas [2 * Pi * u / a, 2 * Pi * u / a, 0] /. Ep - B → Es0 + 12 *  $\gamma_2$  + 4 *  $\gamma_0$ ;
(*resuelve detA=0 direccion Gamma K*)
EsGK [i_] := (En /. BandasgammaK [[i]]); (*las tres Bandas P para i=1,2,3 *)
For [i = 1, i < 4, i++, Print ["E"i, "=", EsGK [i]]]

(*Bandas de energia en la direccion Gamma W *)
BandasgammaW = Bandas [2 * Pi * u / a, Pi * u / a, 0] /. Ep - B → Es0 + 12 *  $\gamma_2$  + 4 *  $\gamma_0$ ;
(*resuelve detA=0 direccion Gamma W*)
EsGW [i_] := (En /. BandasgammaW [[i]]); (*las tres Bandas P para i=1,2,3 *)
For [i = 1, i < 4, i++, Print ["E"i, "=", EsGW [i]]]

(*Bandas de energia en la direccion Gamma U *)
BandasgammaU = Bandas [2 * Pi * u / a, Pi * u / (2 * a), Pi * u / (2 * a)] /.
Ep - B → Es0 + 12 *  $\gamma_2$  + 4 *  $\gamma_0$ ; (*resuelve detA=0 direccion Gamma U*)
EsGU [i_] := (En /. BandasgammaU [[i]]); (*las tres Bandas P para i=1,2,3 *)
For [i = 1, i < 4, i++, Print ["E"i, "=", EsGU [i]]]

```

ANEXO 02. GRÁFICAS DE LAS BANDAS P DE UNA RED FCC

Para graficar las bandas P en una red FCC, se han considerado los siguientes valores para los parámetros correspondientes:

$$E_p = -1 \text{ (eV)}; \quad \beta = 0; \quad V(pp\sigma) = 0.2 \text{ eV}; \quad V(pp\pi) = -0.02 \text{ eV}$$

```

Vpppi = -0.02 ; (*eV*)
Vpps = 0.2 ; (*eV*)
 $\gamma_0$  = 0.5 * (-Vpppi + Vpps) ; (*eV*)
 $\gamma_1$  = -0.5 * (Vpppi + Vpps) ; (*eV*)
 $\gamma_2$  = -0.5 * (-Vpppi + Vpps) ; (*eV*)
Es0 = -1 - 12 *  $\gamma_2$  - 4 *  $\gamma_0$ ; (*eV*)

```

```

(*LGX*)
EX1[u_] = Es0 + 8 γ2 - 8 γ2 Cos[π u];
EX2[u_] = Es0 + 4 γ0 + 8 γ2 - 4 γ0 Cos[π u] - 8 γ2 Cos[π u]; (*degeneracion *)
EL1[u_] = Es0 + 2 γ0 + 4 γ1 + 6 γ2 - 2 γ0 Cos[2 π u] - 4 γ1 Cos[2 π u] - 6 γ2 Cos[2 π u];
EL2[u_] = Es0 + 2 γ0 - 2 γ1 + 6 γ2 - 2 γ0 Cos[2 π u] + 2 γ1 Cos[2 π u] - 6 γ2 Cos[2 π u];
(*degeneracion *)
GX = Plot[{EX1[u - 0.5], EX2[u - 0.5]}, {u, 1/2, 3/2}, PlotRange → {-2, 0},
  PlotStyle → {Darker[Blue], Darker[Red]}};
LG = Plot[{EL1[u - 0.5], EL2[u - 0.5]}, {u, 0, 1/2}, PlotRange → {-2, 0},
  PlotStyle → {Darker[Blue], Darker[Red]}};
Show[LG, GX, PlotRange → {-2, 0}]

(*WGU*)
EW1[u_] = Es0 + 4 γ0 + 12 γ2 - 2 γ0 Cos[ $\frac{\pi u}{2}$ ] - 6 γ2 Cos[ $\frac{\pi u}{2}$ ] - 4 γ2 Cos[π u] -
  2 γ0 Cos[ $\frac{3 \pi u}{2}$ ] - 2 γ2 Cos[ $\frac{3 \pi u}{2}$ ];
EW2[u_] = Es0 + 4 γ0 + 12 γ2 - 2 γ0 Cos[ $\frac{\pi u}{2}$ ] - 6 γ2 Cos[ $\frac{\pi u}{2}$ ] - 2 γ0 Cos[π u] -
  4 γ2 Cos[π u] - 2 γ2 Cos[ $\frac{3 \pi u}{2}$ ] -
  4  $\sqrt{\left(3 \gamma_0^2 \sin^4\left[\frac{\pi u}{4}\right] + 14 \gamma_1^2 \sin^4\left[\frac{\pi u}{4}\right] + 4 \gamma_0^2 \cos\left[\frac{\pi u}{2}\right] \sin^4\left[\frac{\pi u}{4}\right] + \right.}$ 
  24  $\gamma_1^2 \cos\left[\frac{\pi u}{2}\right] \sin^4\left[\frac{\pi u}{4}\right] + 2 \gamma_0^2 \cos[\pi u] \sin^4\left[\frac{\pi u}{4}\right] + 16 \gamma_1^2 \cos[\pi u] \sin^4\left[\frac{\pi u}{4}\right] +$ 
  8  $\gamma_1^2 \cos\left[\frac{3 \pi u}{2}\right] \sin^4\left[\frac{\pi u}{4}\right] + 2 \gamma_1^2 \cos[2 \pi u] \sin^4\left[\frac{\pi u}{4}\right] \Big)}$ ;
EW3[u_] = Es0 + 4 γ0 + 12 γ2 - 2 γ0 Cos[ $\frac{\pi u}{2}$ ] - 6 γ2 Cos[ $\frac{\pi u}{2}$ ] - 2 γ0 Cos[π u] -
  4 γ2 Cos[π u] - 2 γ2 Cos[ $\frac{3 \pi u}{2}$ ] +
  4  $\sqrt{\left(3 \gamma_0^2 \sin^4\left[\frac{\pi u}{4}\right] + 14 \gamma_1^2 \sin^4\left[\frac{\pi u}{4}\right] + 4 \gamma_0^2 \cos\left[\frac{\pi u}{2}\right] \sin^4\left[\frac{\pi u}{4}\right] + \right.}$ 
  24  $\gamma_1^2 \cos\left[\frac{\pi u}{2}\right] \sin^4\left[\frac{\pi u}{4}\right] + 2 \gamma_0^2 \cos[\pi u] \sin^4\left[\frac{\pi u}{4}\right] + 16 \gamma_1^2 \cos[\pi u] \sin^4\left[\frac{\pi u}{4}\right] +$ 
  8  $\gamma_1^2 \cos\left[\frac{3 \pi u}{2}\right] \sin^4\left[\frac{\pi u}{4}\right] + 2 \gamma_1^2 \cos[2 \pi u] \sin^4\left[\frac{\pi u}{4}\right] \Big)}$ ;
EU1[u_] = Es0 + 4 γ0 - 2 γ1 + 10 γ2 + 2 γ1 Cos[ $\frac{\pi u}{2}$ ] - 2 γ2 Cos[ $\frac{\pi u}{2}$ ] - 2 γ0 Cos[ $\frac{3 \pi u}{4}$ ] -
  4 γ2 Cos[ $\frac{3 \pi u}{4}$ ] - 2 γ0 Cos[ $\frac{5 \pi u}{4}$ ] - 4 γ2 Cos[ $\frac{5 \pi u}{4}$ ];

```


$$\begin{aligned}
& 96 \gamma_1^2 \cos \left[\frac{5 \pi u}{4} \right] \sin \left[\frac{\pi u}{8} \right]^4 + 12 \gamma_0^2 \cos \left[\frac{3 \pi u}{2} \right] \sin \left[\frac{\pi u}{8} \right]^4 + \\
& 64 \gamma_1^2 \cos \left[\frac{3 \pi u}{2} \right] \sin \left[\frac{\pi u}{8} \right]^4 + 4 \gamma_0^2 \cos \left[\frac{7 \pi u}{4} \right] \sin \left[\frac{\pi u}{8} \right]^4 + \\
& 32 \gamma_1^2 \cos \left[\frac{7 \pi u}{4} \right] \sin \left[\frac{\pi u}{8} \right]^4 + \gamma_0^2 \cos [2 \pi u] \sin \left[\frac{\pi u}{8} \right]^4 + \\
& 8 \gamma_1^2 \cos [2 \pi u] \sin \left[\frac{\pi u}{8} \right]^4 \Big); \\
\text{WG} = \text{Plot} [\{\text{EW1}[u-1], \text{EW2}[u-1], \text{EW3}[u-1]\}, \{u, 0, 1\}, \text{PlotRange} \rightarrow \{-2, 0\}, \\
& \text{PlotStyle} \rightarrow \{\text{Darker}[\text{Blue}], \text{Darker}[\text{Red}], \text{Darker}[\text{Green}]\}]; \\
\text{GU} = \text{Plot} [\{\text{EU1}[u-1], \text{EU2}[u-1], \text{EU3}[u-1]\}, \{u, 1, 2\}, \text{PlotRange} \rightarrow \{-2, 0\}, \\
& \text{PlotStyle} \rightarrow \{\text{Darker}[\text{Blue}], \text{Darker}[\text{Red}], \text{Darker}[\text{Green}]\}]; \\
\text{Show} [\text{WG}, \text{GU}, \text{PlotRange} \rightarrow \{-2, 0\}]
\end{aligned}$$


```

(*KG*)
EK1[u_] = Es0 + 2 γ0 + 10 γ2 - 8 γ2 Cos[π u] - 2 γ0 Cos[2 π u] - 2 γ2 Cos[2 π u];
EK2[u_] = Es0 + 4 γ0 + 2 γ1 + 10 γ2 - 4 γ0 Cos[π u] - 8 γ2 Cos[π u] - 2 γ1 Cos[2 π u] -
2 γ2 Cos[2 π u];
EK3[u_] = Es0 + 4 γ0 - 2 γ1 + 10 γ2 - 4 γ0 Cos[π u] - 8 γ2 Cos[π u] + 2 γ1 Cos[2 π u] -
2 γ2 Cos[2 π u];
KG = Plot[{EK1[(u - 0.75)], EK2[(u - 0.75)], EK3[(u - 0.75)]}, {u, 0, 3/4},
PlotRange → {-2, 0}, PlotStyle → {Darker[Blue], Darker[Red], Darker[Green]}]

```

En resumen, las bandas de energía P en una red FCC están representadas por (figura 5.2)

```

(*LGX WGU KG*)
LG = Plot[{EL1[u - 0.5], EL2[u - 0.5]}, {u, 0, 1/2}, PlotRange → {-1.92, 0},
PlotStyle → {{Darker[Black], Thickness[0.0018]},
{Darker[Black], Thickness[0.0018]}}, PlotPoints → 2000];
GX = Plot[{EX1[u - 0.5], EX2[u - 0.5]}, {u, 1/2, 3/2}, PlotRange → {-1.92, 0},
PlotStyle → {{Darker[Black], Thickness[0.0018]},
{Darker[Black], Thickness[0.0018]}}, PlotPoints → 2000];
WG = Plot[{EW1[u - 2.5 - 0.2], EW2[u - 2.5 - 0.2], EW3[u - 2.5 - 0.2]}, {u, 1.7, 2.7},
PlotRange → {-1.92, 0},
PlotStyle → {{Darker[Black], Thickness[0.0018]},
{Darker[Black], Thickness[0.0018]}}, {Darker[Black], Thickness[0.0018]}},
PlotPoints → 2000];
GU = Plot[{EU1[u - 2.5 - 0.2], EU2[u - 2.5 - 0.2], EU3[u - 2.5 - 0.2]}, {u, 2.7, 3.7},
PlotRange → {-1.92, 0},
PlotStyle → {{Darker[Black], Thickness[0.0018]},
{Darker[Black], Thickness[0.0018]}}, {Darker[Black], Thickness[0.0018]}},
PlotPoints → 2000];

```

```

KG = Plot[{EK1[u - 4.25 - 0.4], EK2[u - 4.25 - 0.4], EK3[u - 4.25 - 0.4]},
  {u, 3.9, 4.65}, PlotRange -> {-1.92, 0},
  PlotStyle -> {{Darker[Black], Thickness[0.0018]},
    {Darker[Black], Thickness[0.0018]}}, {Darker[Black], Thickness[0.0018]}},
  PlotPoints -> 2000];
Show[LG, GX, WG, GU, KG, PlotRange -> {-1.92, 0}, AspectRatio -> Automatic,
  GridLines -> {{0, 0.5, 1.5, 1.7, 2.7, 3.7, 3.9, 4.65},
    {Es0, 4*Es0, 8*Es0, 12*Es0, 16*Es0, 20*Es0, 24*Es0}},
  GridLinesStyle -> {Directive[Black], Directive[Black, Dashed]}, Frame -> True,
  FrameTicks -> {{0, Es0, 4*Es0, 8*Es0, 12*Es0, 16*Es0, 20*Es0, 24*Es0}, None},
  {None, None}}, FrameTicksStyle -> Directive[Black, 16],
  FrameStyle -> Directive[Dotted]]

```

ANEXO 03. EXPRESIÓN MATEMÁTICA Y GRÁFICA DE LA BANDA π DEL GRAFENO.

La banda π del grafeno se ha calculado a través de la ecuación (6.10) en la que reemplazando las expresiones (6.12), (6.13), (6.16) y (6.17) forman un sistema de ecuaciones con dos variables (c_A y c_B), para que dicho sistema tenga solución no nula el determinante de la matriz que forman sus coeficientes, dado por la ecuación (6.11) y representado por A en la programación en Mathematica 10.0, debe ser nulo es decir:

```

Clear["Global`*"]
A :=
  { {En - E0 -  $\alpha$ ,
    - $\gamma$  * (Exp[I * a * kx] + 2 * Exp[-I * (a * kx) / 2] * Cos[a * ky *  $\sqrt{3}$  / 2]) },
    { - $\gamma$  * (Exp[-I * a * kx] + 2 * Exp[I * (a * kx) / 2] * Cos[a * ky *  $\sqrt{3}$  / 2]),
    En - E0 -  $\alpha$  } };
Bandasgrafeno := Solve[Det[A] == 0, En];
Es0[j_] := (En /. Bandasgrafeno[[j]]);
For[j = 1, j < 3, j++, Print["E"j, "=", Es0[j]]]

```


Para graficar las expresiones obtenidas, se debe tener en cuenta que solo debemos tomar la parte real, por la que hacemos un ajuste a dichas expresiones, utilizando el comando `Re []` para considerar solo la parte real.

```
Clear["Global`*"]
a = 1.42 * (10-10) ; (*m*)
γ = 2.7; (*eV*)
Needs["PlotLegends`"] ;
E1[kx_, ky_] :=
1 -

$$\sqrt{\operatorname{Re}\left[\left(e^{-\frac{3}{2}i a kx}\right)^2 * \left(3 e^{3i a kx} \gamma^2 + 2 e^{\frac{3i a kx}{2}} \gamma^2 \cos\left[\frac{1}{2} \sqrt{3} a ky\right] + 2 e^{\frac{9i a kx}{2}} \gamma^2 \cos\left[\frac{1}{2} \sqrt{3} a ky\right] + 2 e^{3i a kx} \gamma^2 \cos\left[\sqrt{3} a ky\right]\right)\right]}$$

E2[kx_, ky_] :=
1 +

$$\sqrt{\operatorname{Re}\left[\left(e^{-\frac{3}{2}i a kx}\right)^2 * \left(3 e^{3i a kx} \gamma^2 + 2 e^{\frac{3i a kx}{2}} \gamma^2 \cos\left[\frac{1}{2} \sqrt{3} a ky\right] + 2 e^{\frac{9i a kx}{2}} \gamma^2 \cos\left[\frac{1}{2} \sqrt{3} a ky\right] + 2 e^{3i a kx} \gamma^2 \cos\left[\sqrt{3} a ky\right]\right)\right]}$$

Plot3D[{E1[kx, ky], E2[kx, ky]}, {kx, -2 * 1010, 2 * 1010},
{ky, -2 * 1010, 2 * 1010}, Boxed → False, ImageSize → Large,
PlotPoints → 200, ColorFunction → "BlueGreenYellow"]
```